Untersuchungen über die Tautomerie von β, β-Dimethylacrylsäure-estern und von β, β-Dimethylacrylnitril

---

von

Detlev Engelhardt

aus Nürnberg

1967

Untersuchungen über die Tautomerie von β, β-Dimethylacrylsäure-estern und von β, β-Dimethylacrylnitril

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Detlev Engelhardt
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. Hesse,

danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, für seine freundliche Unterstützung und wertvollen Ratschläge, die er zu dieser Arbeit gegeben hat.

Herrn Dr. Rolf Hatz
möchte ich für so manches anregende Gespräch und die gaschromatographische Anleitung, die bei der Durchführung dieser Arbeit weiterhalfen, recht herzlich danken.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Univ.-Dozent Dr. H. Hofmann.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535718_0006

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung 1

Theoretischer Teil 2 - 51

I. Tautomere Umlagerungen
a) bei Ketonen 2
b) bei Säuren 4
c) bei Estern 7
d) bei Nitrilen 9

II. Darstellung der Tautomeren 10

III. Eigenschaften und Struktur der Tautomeren
1) Eigenschaften 14
2) Die Spektren der Tautomeren
a) IR-Spektren 15
b) NMR-Spektren 25
c) UV-Spektren 35

IV. Analysenmethoden 37

V. Untersuchung der Tautomerie
1) allgemeiner Teil 40 - 42
a) Einfluß aktivierender Gruppen auf die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie 40
b) Einfluß von Alkylgruppen auf die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie 41
c) Einfluß von Substituenten auf das Gleichgewicht 42

2) spezieller Teil 43 - 51
Isomerisierungskatalysatoren
a) Isomerisierung mit Säuren und Basen 43
b) Isomerisierung mit Aminen 44
c) Einstellung des Gleichgewichtes 46

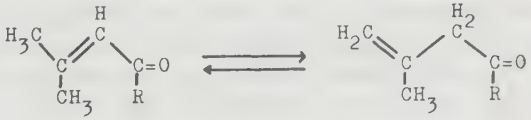
Experimenteller Teil 52 - 74

1) ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester 52
2) Isopropenylessigsäure-methylester 53
3) ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester 55
4) Isopropenylessigsäure-äthylester 57
5) ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester 58
6) Isopropenylessigsäure-isopropylester 59
7) ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester 61
8) Isopropenylessigsäure-n-butylester 62
9) ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester 64
10) Isopropenylessigsäure-tert.-butylester 66
11) ß,ß-Dimethylacrylnitril 69
12) 2-Methylallylcyanid 72
13) ß,ß-Dimethylacrylsäure 73
14) Isopropenylessigsäure 74

Literaturverzeichnis 75 - 77

Zusammenfassung

ß,ß-Dimethylacrylsäure und ihre Derivate lassen als α,ß-ungesättigte Verbindungen das Auftreten einer Drei- Kohlenstoff-Tautomerie erwarten. Tatsächlich entsteht bei der säurekatalysierten Veresterung dieser Säure meist ein Gemisch der tautomeren Ester der ß,ß-Dimethylacrylsäure und der Isopropenylessigsäure mit einem Anteil von höchstens 1 % an dekonjugierter Esterform.
Zur Untersuchung der Drei-Kohlenstoff-Tautomerie werden sechs Tautomerenpaare, Methyl-, Äthyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl-ester und das Nitril in ihren beiden tautomeren Formen rein dargestellt und die Gleichgewichtszustände ermittelt.
Säuren oder Basen erweisen sich wegen des Auftretens von Nebenreaktionen als Katalysatoren für die Gleichgewichtseinstellung als unbrauchbar, ebenso sekundäre und tertiäre Amine, die wenig oder überhaupt nicht isomerisierend wirken. Allein primäre Amine, insbesondere n-Butylamin, lagern die Tautomeren in genügend rascher Reaktion und ohne merkliche Nebenreaktionen um.
In allen Fällen erweist sich die α,ß-ungesättigte Verbindung als die thermodynamisch stabilere. Als überraschendes Ergebnis findet man, daß in einem Drei-Kohlenstoffsystem mit der besagten Tautomerie



die Gleichgewichtslage praktisch unabhängig vom Rest R ist; allein für die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ist der Rest R ausschlaggebend und kann sehr große Unterschiede hervorrufen.

T h e o r e t i s c h e r T e i l

Ia) Tautomere Umlagerungen bei Ketonen

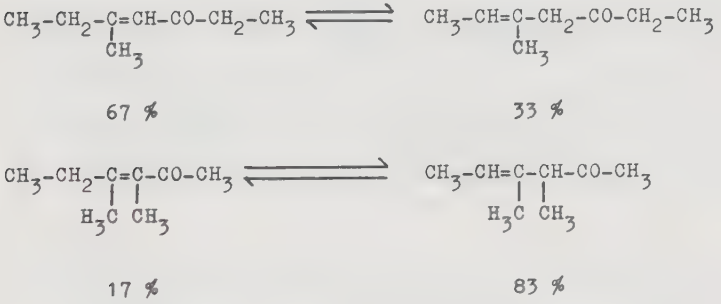
Die Suche nach geeigneten Katalysatoren für die Gleichgewichtseinstellung zwischen α,ß- und ß,γ-ungesättigten Ketonen konzentrierte sich auf die Umlagerung

Cyclohexylidenaceton ⇌ Cyclohexenylaceton

Während Bariumhydroxid, Piperidin oder Schwefelsäure die reinen Verbindungen nicht merklich umlagern, stellt sich mit Natriumäthylat bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht mit 71 % der ß,γ - Verbindung ein[1]. Später wurde die katalytische Umwandlung unter dem Einfluß von alkoholischer Natriumäthylatlösung als näherungsweise unimolekulare, reversible Reaktion erkannt, obwohl die Addition des Alkohols als Nebenreaktion nachgewiesen werden konnte[2]. Die unterschiedliche Wirksamkeit verschiedener Natriumalkoholate stimmt mit der Vorstellung überein, die der Umlagerung einen ionischen Mechanismus zugrunde legt, wobei ein Proton unter dem Einfluß des basischen Katalysators abgespalten wird. Die Angaben über die Gleichgewichtswerte zwischen Cyclohexylidenaceton und Cyclohexenylaceton schwanken je nach Art des Katalysators (Natriumäthylat, Natriumpropylat, Natriumisopropylat) zwischen 71 % und 79 % der dekonjugierten Form.

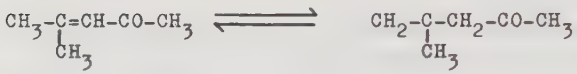
Schließlich versuchte man den Gleichgewichtspunkt mit Hilfe saurer Katalysatoren, wie 1n-alkoholischer Schwefelsäure, 2n-alkoholischer Oxalsäure und 1n-alkoholischer Salzsäure bei Temperaturen von 100°C

einzustellen; in allen Fällen konnte wohl eine Umlagerung festgestellt, ein Gleichgewichtswert aber nicht mit Sicherheit angegeben werden.
Trotz dieser negativen Ergebnisse hat man in der Folgezeit immer wieder bei Untersuchungen über die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie von Ketonen auf diese Katalysatoren zurückgegriffen.
Auch die Untersuchungen über die Tautomerie der vier Homomesityloxide[3,4] lieferten keine neuen Gesichtspunkte für die Gleichgewichtseinstellung ungesättigter Ketone:



Auch hier waren mit alkoholischer Natriumäthylatlösung genauere Werte zugänglich als bei späteren Arbeiten[5] mit sauren Katalysatoren. An Hand dieses Beispiels ließ sich aussagen, daß - Substituenten die Beweglichkeit eines Drei-Kohlenstoffsystems stark vermindern und den Gleichgewichtspunkt verschieben; dieser Effekt wurde in weiteren Arbeiten bestätigt[6].
Erst in jüngster Zeit konnten bei einigen Problemen der Tautomerie ungesättigter Ketone bessere Ergebnisse erzielt werden.

Für die Gleichgewichtseinstellung bei 20°C von
Mesityloxid und Isomesityloxid

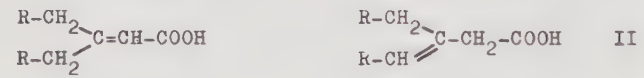


98,7 % 1,3 %

wurde als Katalysator Triäthylamin verwandt[7]; diese Untersuchungen lassen durch das Fehlen von Nebenreaktionen und die bessere Analysenmethode der Gaschromatographie auf diese Konstante schließen.

b) Tautomere Umlagerungen bei Säuren

Die ersten Untersuchungen über die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie ungesättigter Säuren führte zu der Erkenntnis, daß Säuren der allgemeinen Formel I durch Behandlung mit Alkali in ihre ß,γ - Tautomeren übergeführt werden können[8,9].



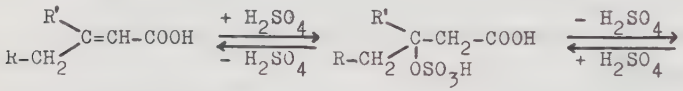
Dies gilt auch dann, wie die vollständige Umlagerung von Cyclopentylidenessigsäure und Cyclohexylidenessigsäure in ihre ß,γ - Isomeren zeigt, wenn die geminale Alkylgruppierung durch einen Cyclopentan- oder Cyclohexanring verändert wird.
Streng genommen liegt hier keine Isomerisierung der freien Säuren vor, sondern eine Umlagerung der Alkalisalze durch den im Überschuß zugesetzten Katalysator Ätzkali; da jedoch nach Einstellung des Gleichgewichtes wiederum die freien Säuren untersucht werden, soll im weiteren von Gleichgewichtseinstellungen der Säuren gesprochen werden.
Während ß,ß-Diäthylacrylsäure[10] beim Kochen mit Alkali zu 79 % umgelagert wurde[11], führte diese Behandlung bei

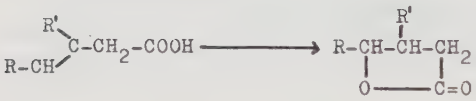
ß-Methyl-ß-äthylacrylsäure[12] nur zu 67 % der dekonjugierten Form. Dagegen wird der einfachste Vertreter dieser Reihe, ß,ß-Dimethylacrylsäure bei der Einwirkung von konzentrierten Alkalien nicht verändert[13]. Obwohl bei der Darstellung der Nitroderivate[14] dieses Drei-Kohlenstoffsystems Hinweise für die Beständigkeit der beiden tautomeren Verbindungen auftraten, konnte erst viel später gezeigt werden, daß das Gleichgewicht für ß,ß-Dimethylacrylsäure praktisch vollständig auf der Seite der konjugierten Verbindung (97 %) liegt[15,16].
Weitere Beobachtungen stehen im Einklang mit der bei Ketonen gemachten Erfahrung, daß α- Substituenten in ungesättigten Säuren die Protonenbeweglichkeit des Systems stark verringern und somit die Gleichgewichtseinstellung verlangsamen[17]:

		Beweglichkeit
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-COOH$ ⇌	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_2-COOH$	
33 %	67 %	0,39
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle H_3C}{\overset{\displaystyle |}{C}}=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOH$ ⇌	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle H_3C}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH$	
57 %	43 %	0,003
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}=CH-COOH$ ⇌	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CH_2-COOH$	
21 %	79 %	0,64
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle H_5C_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-COOH$ ⇌	$CH_3-CH=\underset{\displaystyle H_5C_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-COOH$	
50 %	50 %	0,0058

Die Verringerung der Beweglichkeit eines Drei-Kohlenstoff-

systems durch einen Substituenten in α- Stellung scheint von allgemeiner Gültigkeit zu sein, da sie auch bei weiteren Verbindungen beobachtet werden konnte[18,19]. Während bei Ketonen mit Hilfe saurer Katalysatoren eine tautomere Umlagerung erreicht werden konnte, bilden die ß,ß-Dialkylacrylsäuren in Gegenwart von Schwefelsäure bei Raumtemperatur γ - Lactone[20]; diese Reaktion, die zwar die tautomere Umlagerung einschließt, beruht auf der Leichtigkeit, mit der ein asymmetrisches Dialkyläthylen die Ionen der Schwefelsäure, H^+ und SO_4H^- addieren und abgeben kann:



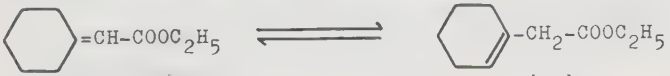


Werden α,ß- und ß,γ - ungesättigte Säuren auf Temperaturen nahe ihres Siedepunktes gebracht, so unterliegen sie einer tautomeren Umlagerung; diese Umlagerung vollzieht sich bei den reinen Säuren ohne Katalysator und scheint von außergewöhnlich stabilen Säuren abgesehen allgemein gültig zu sein[21]. Cyclohexylidenessigsäure lagert sich beim Erhitzen auf 240°C zu 83 % in Cyclohexenylessigsäure um; den gleichen Wert erhält man, wenn Cyclohexenylessigsäure auf 200°C erhitzt wird. Auch die ungesättigten n-Hexensäuren isomerisieren beim Sieden und Cyclopentylidenessigsäure geht zu etwa einem Drittel bei vierstündigem Erhitzen auf 200°C in Cyclopentenylessigsäure über. Andererseits sind zwei Säuren bekannt, die der Umlagerung durch Alkalien widerstehen und auch bei höherer Temperatur stabil sind: ß,ß-Dimethylacrylsäure und Styrylessigsäure.

Da Lösungsmittel ohne Einfluß auf diese thermische Umlagerung sind[22], scheint hier eine intramolekulare Umlagerung vorzuliegen[23].
Weiterhin konnten weder bei ungesättigten Nitrilen noch bei ungesättigten Estern thermische Umlagerungen dieser Art beobachtet werden[24].
Als Erklärung für diese nur bei ungesättigten Säuren auftretende Tautomerie könnte man angeben, daß durch die Acidität der Carboxylgruppe eine Eigenkatalyse vorliegt; ob dies zutrifft, müßte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

c) Tautomere Umlagerungen bei Estern

Bei der Umlagerung eines α,β - ungesättigten Esters in eine Mischung seiner beiden Tautomeren in Gegenwart von Kaliumhydrogensulfat[25] oder Natriumäthylat bei 60°C[26] konnten die Gleichgewichtspunkte nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Dennoch wurde auf die Untersuchung der Tautomerie ungesättigter Ester trotz vieler Mängel als Katalysator Natriumäthylat herangezogen. Neben der isomerisierenden Wirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung wurden in allen untersuchten Fällen Spaltungsreaktionen, wobei freie Säuren nachgewiesen werden konnten, und Addition des Alkohols an die Doppelbindung beobachtet[27]. Eine Hydrolysereaktion kommt für die Spaltung des Esters nicht in Frage, da nach der Vorschrift in absolut wasserfreiem Medium gearbeitet wurde, so daß eine andere Spaltung vorliegen muß.



(I) (II)

Ausgehend von dem α,β - ungesättigten Ester (I) konnte eine Isomerisierung bis zu 62 % der β,γ - ungesättigten Verbindung (II) erhalten werden, wobei diese Umlagerung allerdings von 10 % des durch Alkoholaddition entstandenen

ß-Äthoxyesters und 9-16 % anderen Produkten begleitet war.

Aus diesem Grund sind bis heute verhältnismäßig wenig ungesättigte Ester auf ihre Drei-Kohlenstoff-Tautomerie untersucht worden. Versuche, die Gleichgewichtseinstellung mit Säuren in alkoholischer Lösung zu katalysieren[4], scheiterten gleichfalls an beträchtlichen Additions- und Solvolysereaktionen. Die Werte, die bisher für einige ungesättigte Ester unter der katalytischen Wirkung von alkoholischer Natriumäthylatlösung angegeben wurden, stellen deshalb nur angenähert das Gleichgewicht dar[28]:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH-COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-COOC_2H_5$

8 % 92 %

$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-COOC_2H_5 \rightleftharpoons CH_3-CH=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-COOC_2H_5$

25 % 75 %

40 % 60 %

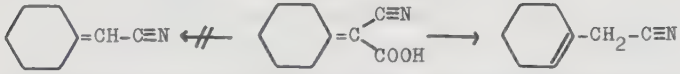
Bei einem Vergleich der Gleichgewichtswerte von α,ß-ungesättigten Säuren und Estern kann man sofort erkennen, wie stark die elektronegative Wirkung einer Estercarbonylfunktion gegenüber der Carbonylfunktion der freien Säure auf die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie ist; daraus erklärt sich auch die Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung auf den α,ß - ungesättigten Ester:

	Konjugierte Form im Gleichgewicht
ß-Äthyl-ß-methylacrylsäure	33 %
ß-Äthyl-ß-methylacrylsäure-äthylester	75 %
Cyclopentylidenessigsäure	<1 %
Cyclopentylidenessigsäure-äthylester	60 %

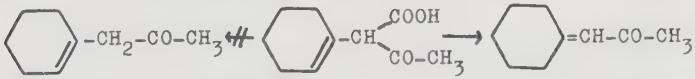
Cyclohexylidenessigsäure	1 %
Cyclohexylidenessigsäure-äthylester	62 %

d) Tautomere Umlagerungen bei Nitrilen

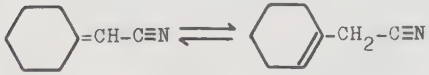
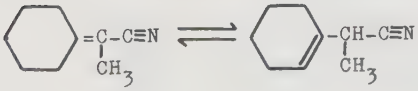
Die ersten Untersuchungen über die Umlagerung tautomerer ungesättigter Nitrile[29] ging von einer gerichteten Darstellungsmethode aus, der pyrogenen Decarboxylierung von α,ß - ungesättigten Nitrilsäuren, wobei nur die dekonjugierte Nitrilverbindung entsteht:

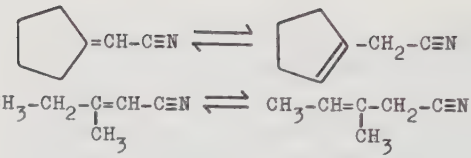


Diese Bildung steht in engem Zusammenhang mit der Darstellung von Cyclohexylidenaceton aus Cyclohexenylessigsäure[30]:



Katalytische Isomerisierungsversuche der auf diese Weise gewonnenen Nitrile wurden nicht vorgenommen, so daß das gezielte Verfahren fälschlicherweise die ß,γ - ungesättigte Nitrilverbindung als die thermodynamisch stabilere Form herausstellte. Später wurde dann auch an Hand einiger Beispiele bewiesen, daß bei tautomeren Umlagerungen von ungesättigten Nitrilen mit 1n-alkoholischer Natriumäthylatlösung bei Raumtemperatur stets die α,ß - ungesättigte Nitrilform die stabilere ist[31,32]:

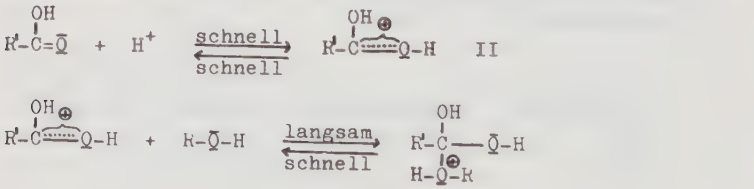
	Konjugierte Form im Gleichgewicht
	95 %
	94 %

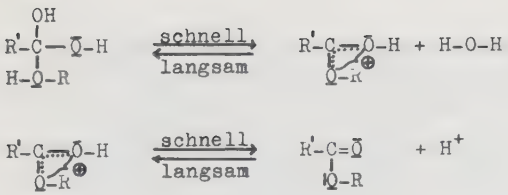


II) Darstellung der Tautomeren

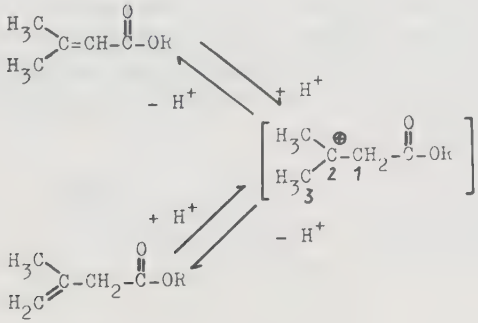
Unter den zahlreichen Darstellungsmöglichkeiten von Estern erschien die allgemeinste Methode der direkten Veresterung einer Säure mit dem Alkohol in Gegenwart eines sauren Katalysators am geeignetsten. Bei allen Verfahren zur Darstellung eines Esters wurde beobachtet, daß ein Tautomerengemisch auftritt; eine Ausnahme bildet der Methylester, der sowohl bei der säurekatalysierten Veresterung als auch bei der mit Diazomethan allein in seiner konjugierten Form entsteht. Jede Reindarstellung eines der Tautomeren läuft damit auf eine Trennung des Tautomerengemisches hinaus. Von den physikalischen Trennverfahren konnten mit Erfolg die fraktionierte Destillation und die präparative Gaschromatographie auf das vorliegende Problem angewandt werden.

Die Rolle des sauren Katalysators besteht zunächst in einer Aktivierung der Carbonylgruppe, indem in einer raschen Reaktion ein Proton auf den Carbonylsauerstoff übertragen wird. An das auf diese Weise gebildete delokalisierte Kation II ("Carbenium-Oxonium-Kation") lagert sich in langsamer Reaktion der nucleophile Partner, Alkohol, an, wobei ein neues Kation entsteht, das in einer wiederum raschen Austauschreaktion ein Proton an das vom ersten Reaktionsschritt her zurückgebliebene Säure-Anion abgibt:



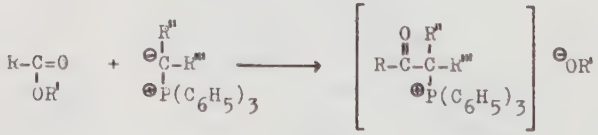


Vergegenwärtigt man sich außerdem, daß starke Säuren isomerisierend wirken, so ist es verständlich, daß bei der Veresterung von ß,ß-Dimethylacrylsäure tautomere Ester auftreten. Eine Erklärung für das Ausbleiben der Isomerisierung bei der Darstellung des Methylesters kann man in der bei niedriger Reaktionstemperatur liegenden geringen Isomerisierungsgeschwindigkeit suchen, so daß das Gleichgewicht noch vollständig auf der Seite der konjugierten Verbindung liegt.
Starke Säuren vermögen in reversibler Reaktion ihr Proton auf eines der Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung zu übertragen. Als Zwischenprodukt entsteht dabei ein Carbeniumion, ohne daß es zu vollständiger Addition der Säure HK kommt. Die Abspaltung eines Protons kann infolge der Symmetrie der Drei-Kohlenstoffgruppe sowohl vom Kohlenstoffatom 1 als auch vom Kohlenstoffatom 3 unter Rückbildung der Doppelbindung erfolgen:



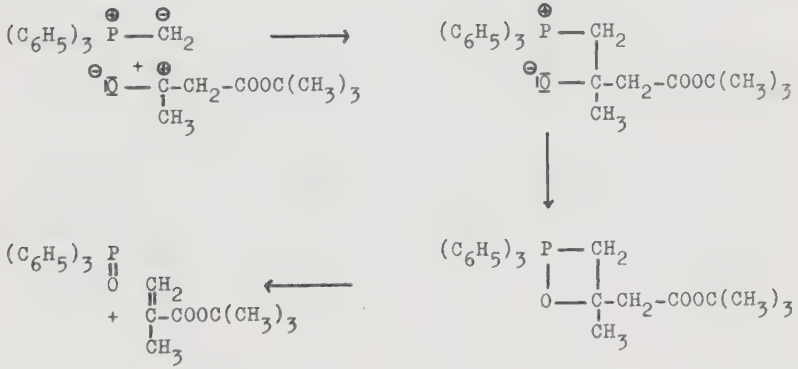
Die Methode der säurekatalysierten Veresterung versagt wegen der leichten Deprotonisierung von tert.-Butanol bei der Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester, wogegen die Umsetzung von ß,ß-Dimethylacrylsäurechlorid mit tert.-Butanol unter Zusatz von Dimethylanilin zum Erfolg führt. Da hierbei nur Spuren der dekonjugierten Esterverbindung auftreten, wurde untersucht, ob diese Umsetzung zur Reindarstellung der konjugierten Esterform allgemein anwendbar ist. Für die nach diesem Verfahren hergestellten Ester betragen die Anteile der dekonjugierten Form für den Methylester 3,1 %, Äthylester 3,7 %, Isopropylester 4,6 % und n-Butylester 6,4 %. Untersuchungen, inwieweit die Isomerisierung bereits beim Säurechlorid vorlag oder erst durch die Reaktion mit dem Alkohol in Gegenwart von Dimethylanilin verursacht wurde, ergaben, daß bei der Darstellung des Säurechlorids keine Umlagerung eintritt. Es wäre nun verfehlt, dem tertiären Amin allein die besonders katalytisch-isomerisierende Wirkung zuzuschreiben; offensichtlich liegen im Reaktionsmedium andere Bedingungen vor als bei einer reinen Katalyse, denn bei Isomerisierungsversuchen mit tertiären Aminen konnten keine Umlagerungen beobachtet werden.

Isopropenylessigsäure-tert.-butylester widerstand allen gängigen Methoden der Estersynthese; allein die Carbonylolefinierung nach G.Wittig[33] führte hier zum Ziel, obwohl beobachtet wurde[34], daß Alkylidenphosphorane imstande sind, sich an das Carbonyl einer Esterfunktion anzulagern, so daß ein Alkoholat-Anion abgespalten wird und sich das Triphenyl-acyl-phosphoniumsalz bildet:



Die normale C=O - Gruppe, besonders die eines Aldehyds reagiert jedoch rascher als ein Estercarbonyl, so daß man unter geeigneten Bedingungen auch Keto- bzw. Aldehydcarbonsäureester selektiv olefinieren kann. In diesem Zusammenhang wurde die Umsetzung von Alkylidenphosphoranen mit Estern von α-Halogensäuren untersucht; während bei den fluorsubstituierten Estern die Estercarbonylfunktion unter Bildung der Enoläther von Fluorketonen angegriffen wurde[35], konnte bei chlor-, brom-, oder jodsubstituierten Estern keine Wittig-Reaktion an der Estercarbonylgruppe nachgewiesen werden; außerdem wurde bisher nur noch bei Oxalsäure-diäthylester eine Ester-Olefinierung beobachtet[36].

Durch Umsetzung von Acetessigsäure-tert.-butylester mit Triphenyl-phosphin-methylen gelang die Darstellung von Isopropenylessigsäure-tert.-butylester. Anhaltspunkte, daß bei dieser Reaktion die Estercarbonylfunktion angegriffen wurde, ließen sich nicht finden; vielmehr wird für die Umsetzung folgendes Schema gelten:



Wenn auch dem Reaktionsverlauf nach nur die dekonjugierte Form des tert.-Butylesters auftreten sollte, so stellt sich dennoch ein Tautomerengemisch ein. Vergegenwärtigt man sich jedoch, daß das zur Umsetzung verwandte Ylid stark basischen Charakter besitzt, das selbst zur katalytischen Isomerisierung beitragen kann, so ist das Ergebnis keineswegs überraschend.

III) Eigenschaften und Struktur der Tautomeren

1) Eigenschaften

Da die hier zur Untersuchung gelangenden Tautomeren der ß,ß-Dimethylacrylsäure und Isopropenylessigsäure in der Literatur nur teilweise bekannt sind, scheint es angezeigt, im folgenden einen kurzen Überblick der Verbindungen zu geben.

Alle Esterderivate der beiden tautomeren Säuren stellen wasserklare Flüssigkeiten mit mehr oder weniger aromatisch-obstartigem Geruch dar, die sich auch nach einjährigem Aufbewahren in gut sitzenden Schlifflaschen bei - 20°C nicht verändern.

ß,ß-Dimethylacrylsäure-	Kp. (torr)	Kp_{20}	Isopropenylessigsäure-	Kp. (torr)	Kp_{20}
methylester	67°C/65	40°C	methylester	44,5°C/45	32°C
äthylester	50°C/15	56°C	äthylester	40,5°C/13	49°C
isopropylester	56°C/13	66°C	isopropylester	58°C/33	48°C
n-butylester	86°C/13	96°C	n-butylester	66°C/13	76°C
tert.-butylester	67°C/20	67°C	tert.-butylester	60,5°C/20	60,5°C

Wenn auch die Umwandlung der Tautomeren ineinander ohne Katalysator bei Raumtemperatur nicht mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt, so wird dennoch in Übereinstimmung mit der Literatur von Tautomerie gesprochen.

2) Die Spektren der Tautomeren

a) IR-Spektren

Die IR-Spektren der Tautomeren offenbaren deutliche Unterschiede:.so äußert sich die Konjugation durch eine bathochrome Verschiebung der C=O Bande.

Konjugiert ungesättigte Ester:

$\nu_{(C=O)}$: 1715 - 1725 cm^{-1}

$\nu_{(C=C)}$: 1660 - 1665 cm^{-1}

Isoliert ungesättigte Ester:

$\nu_{(C=O)}$: 1735 - 1740 cm^{-1}

$\nu_{(C=C)}$: 1655 cm^{-1}

Die isoliert ungesättigten Ester zeigen einmal die Bande der C=O Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen als die konjugiert ungesättigten Ester, was mit der Aufhebung der Konjugation zu erklären ist, andererseits die Bande der C=C Valenzschwingung bei geringerer Wellenzahl. Diese Diskrepanz ist auf das Vorhandensein der Vinylidengruppe in den isoliert ungesättigten Estern zurückzuführen, deren Valenzschwingung normalerweise bei 1661 - 1639 cm^{-1} liegt, so daß die C=O Bande für die Zuordnung charakteristischer ist als die C=C Bande.

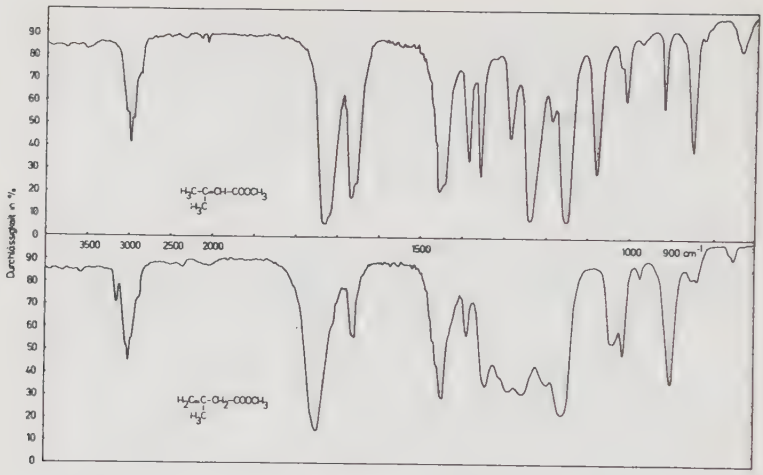


Abb.1 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester und von Isopropenylessigsäure-methylester

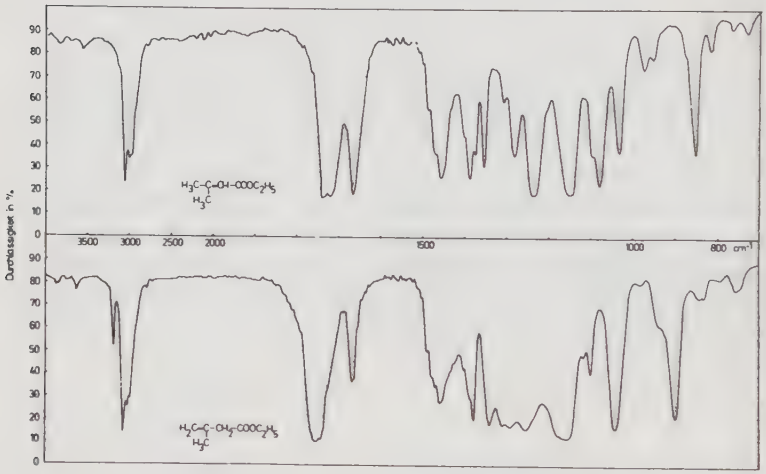


Abb.2 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester und von Isopropenylessigsäure-äthylester

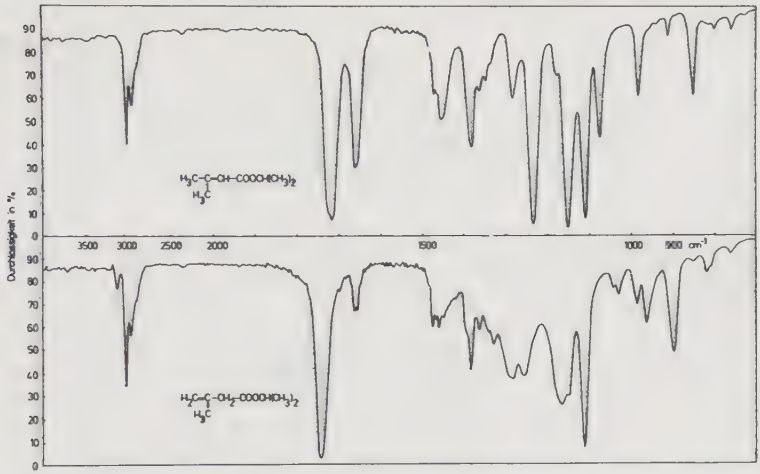


Abb.3 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester und von Isopropenylessigsäure-isopropylester

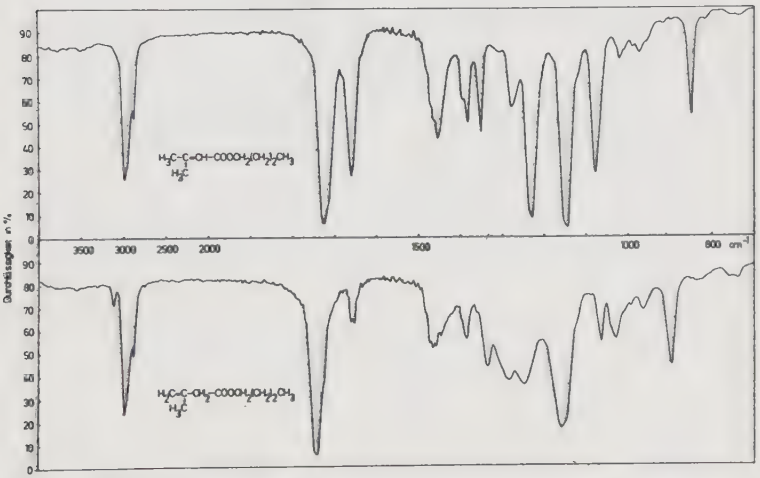


Abb.4 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester und von Isopropenylessigsäure-n-butylester

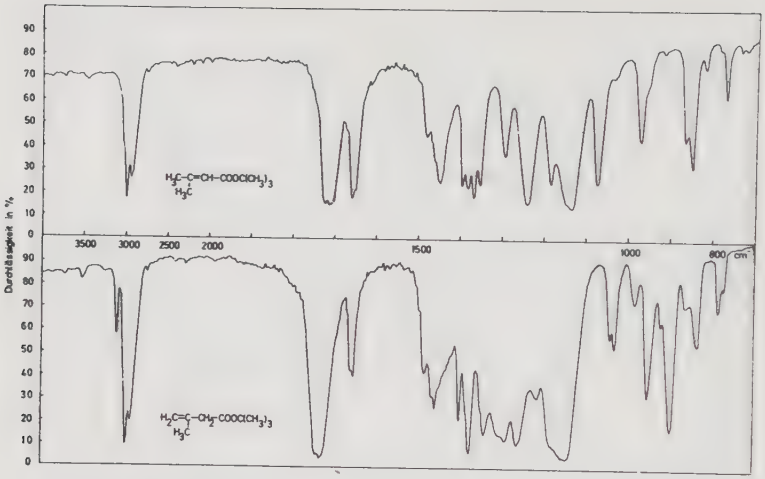


Abb.5 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester und von Isopropenylessigsäure-tert.-butylester

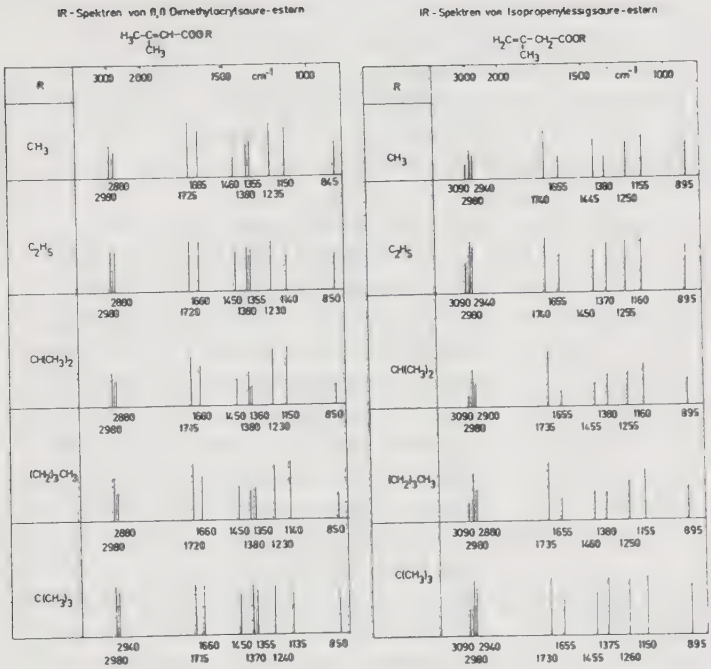


Abb.6 Zusammenstellung der Hauptbanden bei ß,ß-Dimethyl-acrylsäure-estern und Isopropenylessigsäure-estern

Diskussion der IR-Spektren von ß,ß-Dimethylacrylsäure-estern

Die IR-Absorptionsbanden von 3500 - 700 cm^{-1} der Ester wurden von den reinen Flüssigkeiten an Filmen von ca. 0,01 mm Schichtdicke bestimmt.
Alle IR-Spektren der ß,ß-Dimethylacrylsäure-ester zeigen bei 3090 cm^{-1} keine Bande, d.h. sie sind frei von der dekonjugierten Esterverbindung.

3000 - 2850 cm^{-1}	asymmetrische und symmetrische CH-Valenzschwingung aliphatischer CH_2- und CH_3-Gruppen.
1725 - 1715 cm^{-1}	C=O Bande der Estercarbonylfunktion, die in Konjugation zur C=C-Doppelbindung steht; die Verschiebung der C=O Bande gegenüber einer nicht konjugierten Carbonylfunktion beträgt 20 cm^{-1} (1750 - 1735 cm^{-1})
1665 - 1660 cm^{-1}	starke Bande der C=C-Schwingung, wobei die C=C-Gruppe in Konjugation zur Carbonylfunktion steht, was eine Verschiebung nach geringeren Wellenzahlen zur Folge hat; außerdem ist die Aufspaltung dieser Bande schon früher beobachtet worden[37].
1460 - 1350 cm^{-1}	CH-Deformationsschwingung aliphat. CH_2- und CH_3-Gruppen
1240 - 1135 cm^{-1}	C-O-Valenzschwingung der Esterfunktion
850 - 845 cm^{-1}	=CH-Waggingschwingung; charakteristisch für trisubstituierte Äthylene $RR'C=CH-R''$

Diskussion der IR-Spektren von Isopropenylessigsäure-estern

3090 cm^{-1}	$=CH_2$-Valenzschwingung; charakteristisch für Verbindungen mit einer $CH_2=C$ Gruppierung[38]
2980 - 2900 cm^{-1}	CH-Valenzschwingung aliphatischer CH_2- und CH_3-Gruppen
1740 - 1730 cm^{-1}	C=O Bande der Estercarbonylfunktion, wobei vom Methyl- bis zum tert.-Butylester ein leichter Gang von 1740 nach 1730 cm^{-1} festzustellen ist.
1655 cm^{-1}	C=C-vinyliden-Valenzschwingung, die als mittelstarke, in allen Fällen leicht aufgespaltene Bande auftritt; die normale Lage für eine Vinylidengruppe, die nicht in Konjugation steht, liegt bei 1661 -1639 cm^{-1} [39].
1460 - 1370 cm^{-1}	CH-Deformationsschwingung aliphat. CH_2- und CH_3-Gruppen
1260 - 1150 cm^{-1}	starke Banden der C-O-Valenzschwingung der Esterfunktion
895 cm^{-1}	$=CH_2$-vinyliden-Waggingschwingung; tritt als starke, ganz konstante Bande hervor; charakteristisch für asymmetr. disubstituierte Olefine $RR'C=CH_2$

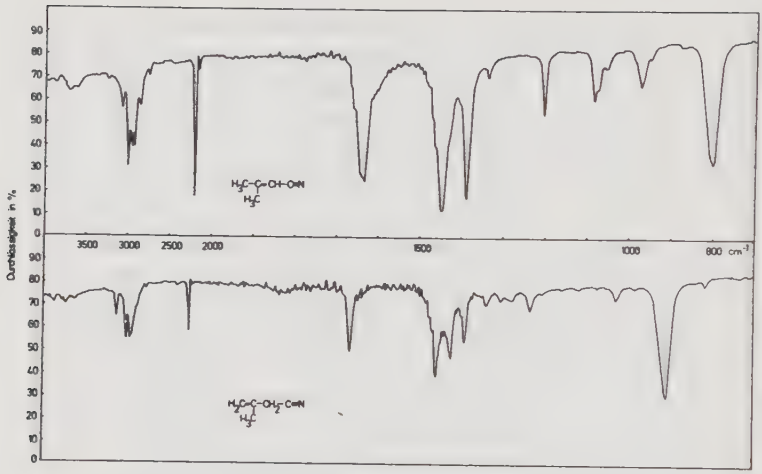


Abb.7 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylnitril
IR-Spektrum von 2-Methyl-allylcyanid

IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylnitril

3070 - 2850 cm^{-1}	CH-Valenzschwingung aliphatischer CH_3-Gruppen
2200 cm^{-1}	C≡N Bande in Konjugation zur C=C-Doppelbindung
1640 - 1635 cm^{-1}	aufgespaltene Bande der C=C-Schwingung
1445 - 1385 cm^{-1}	CH-Deformationsschwingung der CH_3-Gruppen
800 cm^{-1}	=CH-Waggingschwingung

IR-Spektrum von 2-Methyl-allylcyanid

3120 cm^{-1}	$=CH_2$-Valenzschwingung
3000 - 2850 cm^{-1}	CH-Valenzschwingung aliphatischer CH_2- und CH_3-Gruppen
2250 cm^{-1}	C≡N Bande, unkonjugiert
1660 cm^{-1}	C=C-Schwingung
1460 - 1385 cm^{-1}	CH-Deformationsschwingung der CH_2- und CH_3-Gruppen
902 cm^{-1}	$=CH_2$-Waggingschwingung

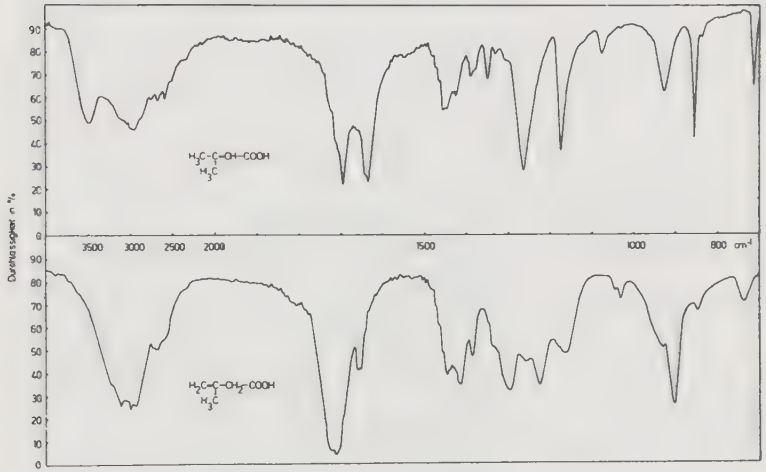


Abb.8 IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure
IR-Spektrum von Isopropenylessigsäure

IR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure

3500 - 2600 cm^{-1}	OH - Schwingung freier Carbonsäuren (Wasserstoffbrücken)
3000 cm^{-1}	CH-Valenzschwingung aliphatischer CH_3-Gruppen
1692 cm^{-1}	C=O Bande der freien Säure, in Konjugation zur C=C-Bindung stehend
1635 - 1630 cm^{-1}	C=C-Valenzschwingung, in Konjugation zur C=O-Gruppe stehend
1460 - 1350 cm^{-1}	CH-Deformationsschwingung der CH_3-Gruppen
1260 cm^{-1}	C-O-Valenzschwingung der freien Säure
925 cm^{-1}	OH-Deformationsschwingung der freien Säure
855 cm^{-1}	=CH-Waggingschwingung

IR-Spektrum von Isopropenylessigsäure

3120 cm^{-1}	$=CH_2$-Valenzschwingung
3000 cm^{-1}	breite Bande der OH-Schwingung freier Carbonsäuren
3000 - 2850 cm^{-1}	CH-Valenzschwingung aliphat. CH_2- und CH_3-Gruppen
1720 - 1715 cm^{-1}	C=O Bande der freien Säure, unkonjugiert
1655 - 1650 cm^{-1}	C=C-vinyliden-Valenzschwingung
1290 cm^{-1}	C-O-Valenzschwingung der freien Säure
930 cm^{-1}	OH-Deformationsschwingung der freien Säure
898 cm^{-1}	$=CH_2$-Waggingschwingung

b) Die NMR-Spektren

Bei der Aufnahme dieser Spektren wurden Lösungen von 100 - 150 mg Substanz in 0,4 ml Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Es bedeuten S: Singulett, D: Dublett, T: Triplett, Q: Quadruplett, M: Multiplett; die darunter stehenden Zahlen geben die relative Intensität der Signale an.
Da die NMR-Spektren nur für ß,ß-Dimethylacrylsäure kurz erwähnt sind[40], werden diese Spektren hier ausführlich diskutiert; neben den IR-Spektren bilden sie die Hauptstütze für die formulierten Strukturen.

NMR-Spektren von ß,ß-Dimethylacrylsäure-estern und von ß,ß-Dimethylacrylnitril

Alle Verbindungen dieser Reihe besitzen ein Vinylproton (C), dessen Signal bei den Estern der ß,ß-Dimethylacrylsäure konstant bei 4,45 τ erscheint und als Multiplett erkennbar ist. Bei einem Vergleich dieses Vinylprotonensignals mit dem des Mesityloxids (3,92τ)[7], des trans-3-Methylhepten-(3)-on-(5) (3,92τ) und des cis-3-Methylhepten-(3)-on-(5) (3,95τ)[41] erkennt man folgendes: die anisotrope Abschirmung der Carbonylgruppe, die auf Grund der paramagnetischen Ströme am Kohlenstoff und Sauerstoff zustande kommt, verstärkt im Falle der untersuchten Ketone das äußere Feld in der Ebene weit stärker als die Carbonylgruppe der Esterfunktion. Die Resonanzsignale der Vinylprotonen werden deshalb im ersten Fall nach tieferem Feld verschoben, während die Protonensignale der untersuchten Ester mit einem τ- Wert von 4,45 τ eine Mittelstellung zwischen jenen und dem Signal des unsubstituierten Äthylens (4,71τ) einnehmen. Eine Abweichung von dieser Lagekonstanz des Vinylprotonensignals läßt sich beim ß,ß-Dimethylacrylnitril mit einem Wert von 4,95 τ beobachten. Einerseits ist die Cyanogruppe stark elektronensaugend und sollte daher die Ban-

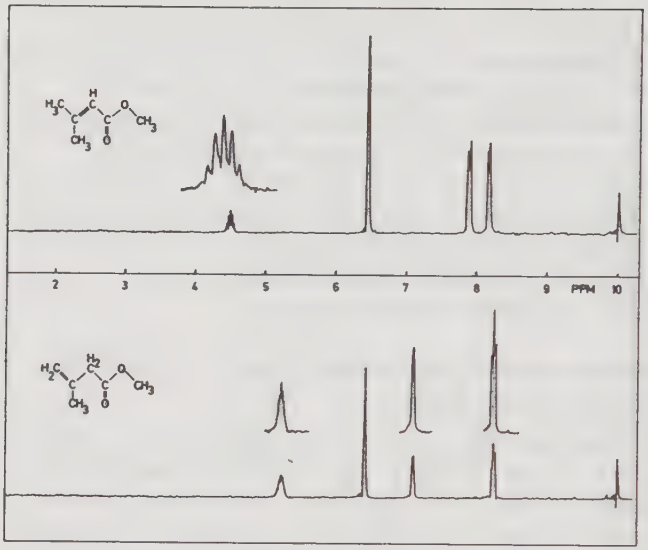
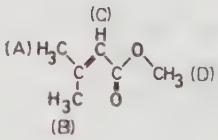
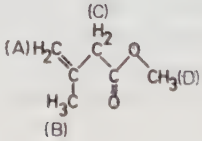


Abb.9 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester und von Isopropenylessigsäure-methylester

Substanz	Struktur	Protonen			
		(A)	(B)	(C)	(D)
ß,ß Dimethyl-acrylsäure-methylester		8,15	7,9	4,45	6,45
		D	D	M	S
		3	3	1	3
Isopropenyl-essigsäure-methylester		5,25	8,25	7,1	6,45
		M	M	S	S
		2	3	2	3

den benachbarter Alkylgruppen nach tiefem Feld verschieben, andererseits ist die abschirmende Wirkung der Cyanogruppe anisotrop. Da die benachbarten Alkylgruppen genau in der Richtung der C-N-Dreifachbindung liegen, wird auf Grund der Anisotropie ihr Signal nach höherem Feld verschoben und der induktive Effekt teilweise aufgehoben.

Weiterhin geben Methylgruppen am ß-Kohlenstoffatom eines konjugierten Systems charakteristische Dubletts: Wie beim Mesityloxid liegt das aufgespaltene Signal für die Methylgruppe in cis Stellung zur Carbonylfunktion auch bei unseren Verbindungen bei 7,90 τ; allein im ß,ß-Dimethylacrylnitril ist das Signal dieser Methylgruppe mit 7,98 τ etwas nach höheren Werten verschoben. In trans Stellung zur Carbonylfunktion erhält man das Methylgruppensignal bei 8,15 τ (Mesityloxid: 8,13 τ), so daß die in der Literatur angegebene Differenz der τ-Werte von 0,25 mit der Differenz der hier betrachteten Verbindungen (0,25) gut übereinstimmt.

Die Charakterisierung der freien ß,ß-Dimethylacrylsäure erfolgt neben den bisher besprochenen Signalen durch das weit nach tiefen τ-Werten verschobene scharfe Singulett des Carboxylprotons von -2,4 τ.

Mit Hilfe des Vinylprotonensignals und der beiden Methylgruppensignale kann man unseren Verbindungen eindeutig die konjugierte Struktur zuordnen.

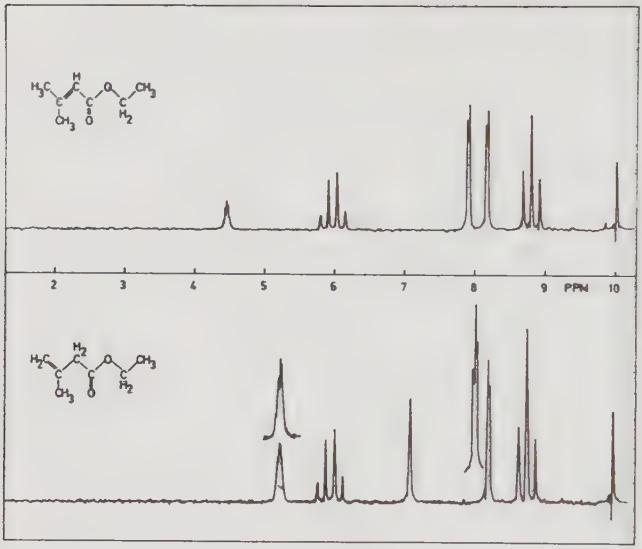
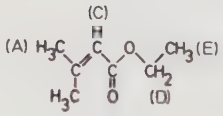
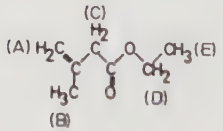


Abb.10 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester und von Isopropenylessigsäure-äthylester

Substanz	Struktur	Protonen	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
ßß Dimethyl-acrylsäure-äthylester			8,15	7,9	4,45	6,05	8,8
			D	D	M	Q	T
			3	3	1	2	3
Isopropenyl-essigsäure-äthylester			5,25	8,2	7,1	6,05	8,79
			M	M	S	Q	T
			2	3	2	2	3

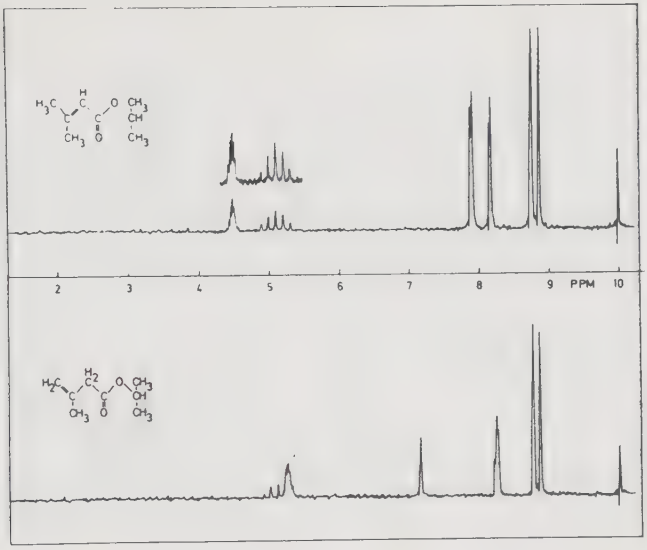
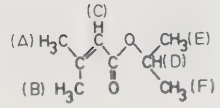
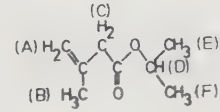


Abb.11 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester und von Isopropenylessigsäure-isopropylester

Substanz	Struktur	Protonen					
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)
ß,ß Dimethyl-acrylsäure-isopropylester		8,15	7,9	4,45	5,15	8,80	8,80
		D	D	M	M	D	D
		3	3	1	1	3	3
Isopropenyl-essigsäure-isopropylester		5,28	8,25	7,15	5,13	8,80	8,80
		M	M	S	M	D	D
		2	3	2	1	3	3

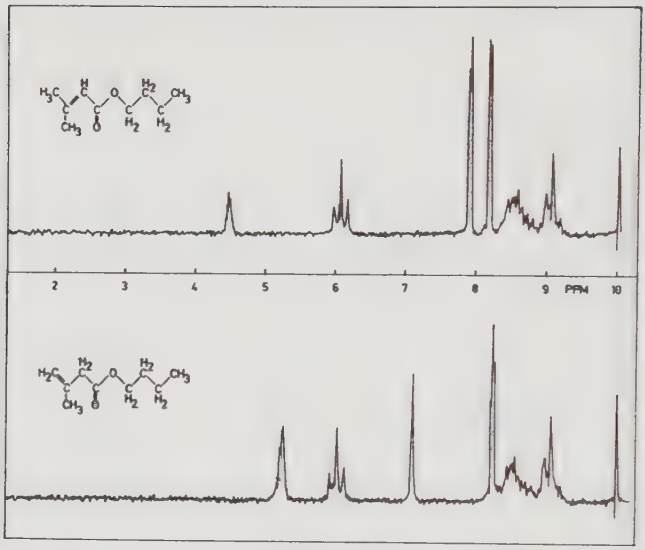
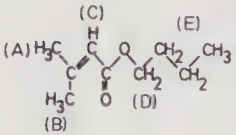
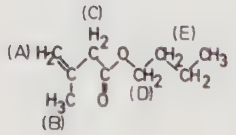


Abb.12 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester und von Isopropenylessigsäure-n-butylester

Substanz	Struktur	Protonen				
		(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
ß,ß Dimethyl-acrylsäure-n-butylester		8,15	7,9	4,45	6,05	8,57-9,05
		D	D	M	M	
		3	3	1	2	7
Isopropenyl-essigsäure-n-butylester		5,25	8,25	7,1	6,05	8,57-9,05
		M	M	S	M	
		2	3	2	2	7

Die NMR-Spektren von Isopropenylessigsäure-estern und 2-Methyl-allylcyanid

Die endständige Methylengruppe (A), die beim Isomesityloxid mit zwei getrennten Multipletts bei 5,09 τ und 5,17τ erscheint, zeigt bei unseren Verbindungen die beiden nicht getrennten Vinylprotonensignale bei 5,25 τ; auch hier weicht das Multiplett der Nitrilverbindung wiederum mit 5,03 τ von der sonst konstantan Bandenlage ab. Die gleiche Beobachtung läßt sich für die Bandenlage des Singuletts der mittelständigen Methylengruppe (C) machen, wo das Signal der Nitrilverbindung mit 7,03 τ von dem konstanten Wert 7,1 τ in allen anderen Verbindungen abweicht. Daneben erscheint bei 8,15 - 8,25 τ das Multiplett der Methylgruppe am ß-Kohlenstoffatom (B), das auch im Isomesityloxid mit 8,25 τ diese Protonenart charakterisiert.

Die freie Isopropenylessigsäure zeichnet sich noch durch das nach tiefem Feld verschobene Carboxylprotonensignal bei -2,1 τ aus.

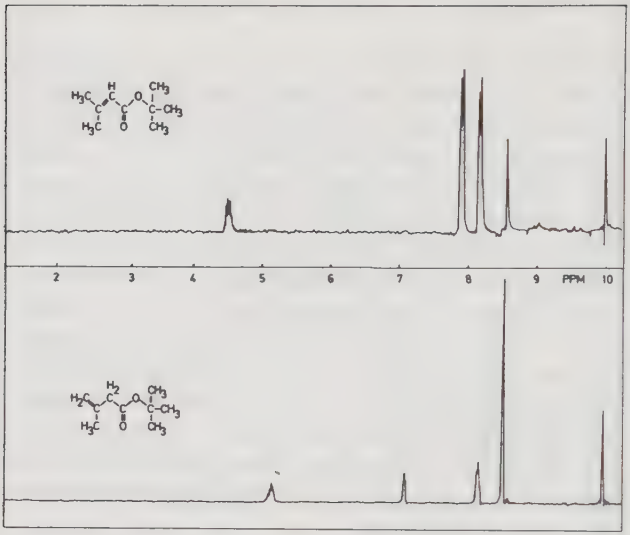
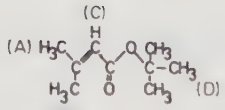
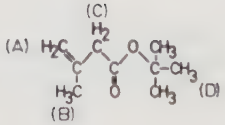


Abb.13 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester und von Isopropenylessigsäure-tert.-butylester

Substanz	Struktur	Protonen			
		(A)	(B)	(C)	(D)
ß,ß Dimethyl-acrylsäure-tert.-butylester		8,15	7,9	4,45	8,57
		D	D	M	S
		3	3	1	9
Isopropenyl-essigsäure-tert.-butylester		5,23	8,2	7,1	8,57
		M	M	S	S
		2	3	2	9

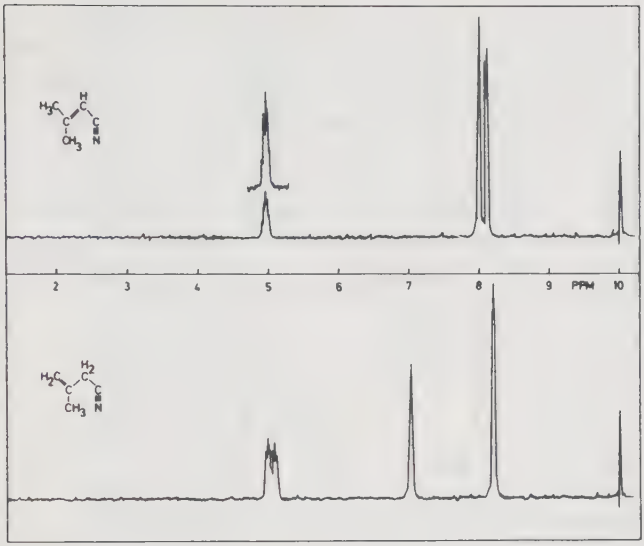


Abb.14 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylnitril und von 2-Methylallylcyanid

Substanz	Struktur	Protonen (A)	(B)	(C)
ß,ß Dimethyl-acrylnitril	(C) H; (A) H_3C; C; C≡N; H_3C; (B)	8,15	7,98	4,95
		D	D	M
		3	3	1
2-Methyl-allylcyanid	(C) H_2; (A) H_2C; C; C≡N; H_3C; (B)	5,03	8,2	7,03
		2M	M	S
		2	3	2

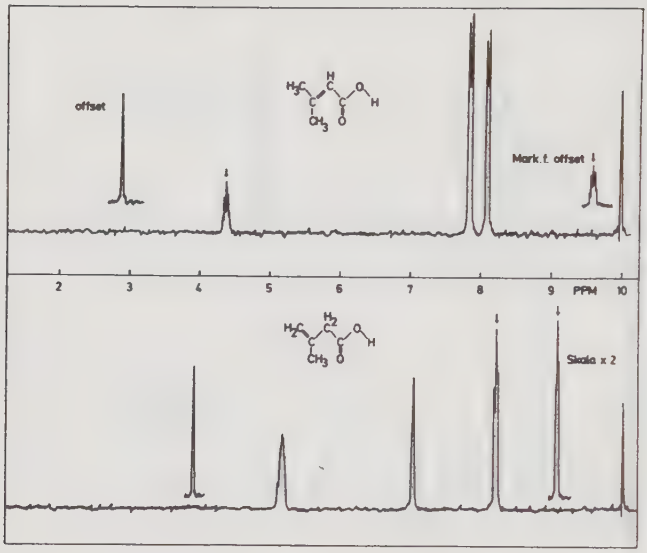
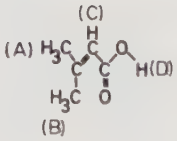
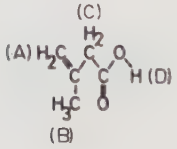


Abb.15 NMR-Spektrum von ß,ß-Dimethylacrylsäure und von Isopropenylessigsäure

Substanz	Struktur	Protonen			
		(A)	(B)	(C)	(D)
ß,ß Dimethyl-acrylsäure		8,1	7,85	4,45	-2,4
		D	D	M	S
		3	3	1	1
Isopropenyl-essigsäure		5,15	8,15	7,0	-2,1
		M	M	S	S
		2	3	2	1

3) Die UV-Spektren

Die UV-Absorptionsspektren wurden in n-Heptan aufgenommen und zeigen alle nur eine Absorptionsbande ungefähr der gleichen Wellenlänge, an Hand deren man keine konstitutionelle Aussage über die Lage der Doppelbindung treffen kann.
Die Absorptionsbande für ß,ß-substituierte α,ß-ungesättigte Säuren und Ester wird in der Literatur mit 217 ± 5 mμ angegeben[42].

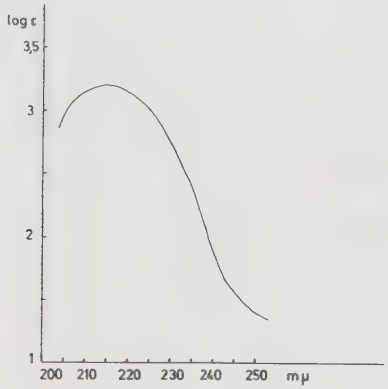


Abb.16
Die Abbildung zeigt stellvertretend für alle aufgenommenen UV-Absorptionsspektren das Spektrum des ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylesters.

Alle konjugiert ungesättigten Verbindungen der nachstehenden Tabelle zeichnen sich durch eine um mehr als den Faktor 10 größere molare Extinktion aus, verglichen mit den dekonjugierten Verbindungen.

Die folgende Tabelle stellt eine Übersicht über das Absorptionsmaximum der Wellenlänge λ_{max} und den maximalen molaren Extinktionskoeffizienten ε_{max} der untersuchten Verbindungen dar:

ß,ß-Dimethylacrylsäure-	λ_{max} in mμ	ε_{max} in $Ltr.mol^{-1}.cm^{-1}$
-methylester	216	$2{,}16 \cdot 10^4$
-äthylester	214,5	$1{,}56 \cdot 10^4$
-isopropylester	216	$1{,}82 \cdot 10^4$
-n-butylester	215	$1{,}54 \cdot 10^4$
-tert.-butylester	215,5	$0{,}95 \cdot 10^4$
ß,ß-Dimethylacrylnitril	211,5	$1{,}20 \cdot 10^4$
ß,ß-Dimethylacrylsäure	215	$1{,}64 \cdot 10^4$
Isopropenylessigsäure-		
-methylester	215	$3{,}08 \cdot 10^2$
-äthylester	213,5	$3{,}71 \cdot 10^2$
-isopropylester	211,5	$4{,}10 \cdot 10^2$
-n-butylester	210	$4{,}05 \cdot 10^2$
-tert.-butylester	207	$3{,}60 \cdot 10^2$
2-Methyl-allylcyanid	215	$11{,}8 \cdot 10^2$
Isopropenylessigsäure	212	$5{,}50 \cdot 10^2$

IV) Analysenmethoden

Anfangs benutzte man zur Analyse des Gleichgewichtes die selektive Reaktionsfähigkeit von Substanzen, wie verdünnter Schwefelsäure[43] und Hypojodsäure[44], die beide nur mit ß,γ - ungesättigten Säuren, nicht aber mit deren α,ß-Tautomeren zu γ - Lactonen reagieren. Später wurde ein Verfahren ausgearbeitet, dessen Prinzip darin besteht, daß die Zusammensetzung einer Mischung von α,ß- und ß,γ-Tautomeren durch Vergleich der Anlagerungsgeschwindigkeit von Halogen mit der Geschwindigkeit, die für die beiden reinen Tautomeren gegeben ist, bestimmt werden kann[45]. Diese Methode beruht auf Beobachtungen, daß Halogen wesentlich leichter und schneller an einer ß,γ-Doppelbindung als an einer α,ß-Doppelbindung angelagert wird[46]; wahlweise wurden Brom oder Jod verwendet. Während man anfangs noch behauptete, daß α,ß - ungesättigte Säuren bei der Behandlung mit Jod in wäßriger Kaliumjodidlösung unverändert bleiben[47], wurde später die Annahme, daß hier nur die Reaktionsgeschwindigkeit äußerst gering ist[48], in vielen Versuchen bestätigt. Außerdem wurde bewiesen, daß diese Analysenmethode im Prinzip auch auf ungesättigte Ketone, Ester und Nitrile anwendbar ist[26].
Bei der Untersuchung einer Gleichgewichtsmischung hat die Gaschromatographie sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht Hervorragendes geleistet, da die Trennung verschieden flüchtiger Verbindungen auf diese Art schnell und einfach zu verwirklichen ist. Im Falle der Ester der ß,ß-Dimethylacrylsäure und ihrer Tautomeren bieten sich Emulphor O und Didecylphthalat als stationäre Phasen an, wobei in beiden Fällen eine gute Trennung der Tautomeren erfolgt. Eine Umlagerung der Tautomeren während der gaschromatographischen Trennung konnte nicht beobachtet werden.

Die Gaschromatographie gibt neben dem qualitativen Ergebnis stets zugleich eine quantitative Analyse eines Substanzgemisches. Da nun gewöhnlich gleiche Bandenflächen verschiedener Substanzen verschiedenen Mengen entsprechen, ist vor der quantitativen Auswertung eines Gaschromatogrammes eine Eichung notwendig. Chemisch so ähnliche Substanzen, wie ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester und Isopropenylessigsäure-äthylester, die in der Wasserstofflamme wohl die gleiche Anzahl von Ionen erzeugen, lassen von vorneherein erwarten, daß bei der Benützung eines Flammenionisationsdetektors und Stickstoff als Trägergas gleiche Konzentrationen annähernd dasselbe Signal erzeugen. Dies soll für den Fall der oben genannten Tautomeren durch eine äußere Eichung der Bandenflächen nachgeprüft werden.
Zur Eichung werden durch Einwiegen von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester und Isopropenylessigsäure-äthylester Tautomerengemische von bekanntem Konzentrationsverhältnis hergestellt. Aus den Gaschromatogrammen dieser Gemische berechnet man die Flächenverhältnisse der Flächen der Einzelbanden. Die Fläche wurde aus der Höhe h und der Breite in halber Höhe b/2 nach $F = h \cdot b/2$ bestimmt. Trägt man die Flächenverhältnisse gegen die Konzentrationsverhältnisse auf, so erhält man folgende Eichkurve:

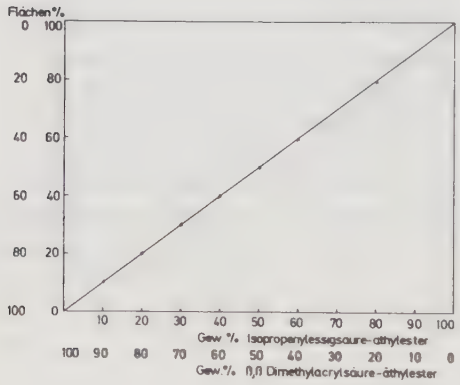


Abb.17
Eichkurve

Bedingungen zur Eichung:

Säule: 4 m Didecylphthalat (2,5 %) auf Chromosorb G
Säulentemperatur: 70°C
Trägergas: Stickstoff
Strömung: 30 ml N_2/min.
Gerät: Aerograph 200, Fa. Wilkens

Die Eichkurve zeigt außerhalb der Fehlergrenzen der Methode keine Abweichung von der Linearität, d.h. gleiche Konzentrationen an ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester und Isopropenylessigsäure-äthylester ergeben eine gleich große Bandenfläche. Das Konzentrationsverhältnis der beiden Tautomeren kann also direkt aus den Gaschromatogrammen entnommen werden, sofern die gaschromatographische Analyse unter denselben Bedingungen wie die Eichung erfolgt.

V) Untersuchung der Tautomerie

1) allgemeiner Teil

a) Einfluß aktivierender Gruppen auf die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie

Früher glaubte man in der Existenz nur einer stabilen Form den Beweis zu sehen, daß das betreffende System einen hohen Grad an Beweglichkeit besitzt. Glaubwürdiger ist der Beweis hierfür, den man durch direkten Vergleich der Umlagerungsgeschwindigkeiten verwandter Verbindungen unter gleichen Bedingungen erhält[49]. An Hand des Beispiels

konnten folgende Ergebnisse erzielt werden:

X	-C≡N	-CO-CH_3	-$COOC_2H_5$	-$COO^{\ominus}$
Beweglichkeit	920	800	8	0*

*Das Natriumsalz der betreffenden Carbonsäure geht unter den Bedingungen der Isomerisierung, nämlich der Verwendung von alkoholischer Natriumäthylatlösung bei Raumtemperatur, keine Umlagerung ein.

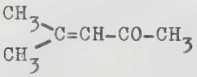
Setzt man nun die Eigenschaft der aktivierenden Gruppe, die prototrope Umlagerung zu fördern, in Beziehung mit der Elektronenacceptorwirkung, wie sie durch die m-dirigierende Wirkung bei der Benzolsubstitution zu Tage tritt, so gelangt man in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen für die Beweglichkeit eines Drei-Kohlenstoff-Systems zu folgender Reihe:

$$-C{\equiv}N \;>\; -CO-CH_3 \;>\; -COOC_2H_5 \;>\; -COO^{\ominus}$$

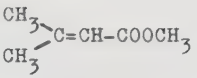
Diese Folge wird im Großen und Ganzen bestätigt, wenn man die m - dirigierende Wirkung dieser Gruppen im Benzolkern ins Auge faßt:

Gruppe	$-C\equiv N$	$-CO-CH_3$	$-COOC_2H_5$	$-COO^{\ominus}$
% m-Nitrierung bei $0^{\circ}C$	100	55	68	-

Zieht man bei einem Vergleich von Mesityloxid und ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester



und



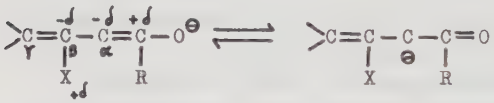
die eben diskutierten Gesichtspunkte in Betracht, so wird man daraus ohne weiteres den Schluß ziehen können, daß das Keton sich wesentlich leichter umlagert als der Ester. Die Gleichgewichtseinstellung von Mesityloxid mit Triäthylamin verläuft bereits bei Raumtemperatur mit genügend großer Geschwindigkeit, während für den ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester mit einem stärker basischen Katalysator höhere Temperaturen erforderlich sind.

b) Einfluß von Alkylgruppen auf die Drei-Kohlenstoff-Tautomerie

Ein Drei-Kohlenstoffsystem, das keine aktivierenden Gruppen besitzt, wird mit zunehmender Substitution eine Verringerung seiner Beweglichkeit erfahren; dies steht im Einklang mit der prototropen Theorie, die erwarten läßt, daß die Beweglichkeit eines Systems in dem Maße fällt, in dem es durch die umgebenden Gruppen in seiner Elektronenverteilung beeinflußt wird. Teilweise kann dieser Effekt auch auf sterischen Faktoren beruhen, denn die Gegenwart großer Alkylgruppen in γ-Stellung wird die Rückbindung des Protons erschweren, ohne vorher die Dissoziation zu stören[50].

c) Einfluß von Substituenten auf das Gleichgewicht

Grundsätzlich üben Alkylgruppen in α - oder γ - Stellung eines Drei-Kohlenstoffsystems den entsprechenden induktiven Effekt aus, der in einer abstoßenden Wirkung auf die Elektronen besteht. Bei Untersuchungen von α - oder γ - substituierten ungesättigten Säuren[19] zeigte sich, ebenso wie bei der Einführung eines ß-Substituenten bei Citracon- und Itakonsäure[18], daß dadurch eine Verschiebung der Gleichgewichtslage in Richtung der ß,γ - Verbindung hervorgerufen wird.
Durch den Substituenten X wird das ß-Kohlenstoffatom des Drei-Kohlenstoffsystems negativ polarisiert, was Anlaß zu einer tautomeren Verschiebung der negativen Ladung der Carbonylfunktion in Richtung auf das γ-Kohlenstoffatom gibt, d.h. es wird vorzugsweise zur Bildung des ß,γ - Ions kommen:



Die Induktion durch einen elektronenabstoßenden Substituenten X schafft zusammen mit der Induktion durch die Carbonylfunktion zwischen α - und ß-Kohlenstoffatom zwei gleichsinnige (negative) Partialladungen und erschwert hierdurch die Ausbildung einer Doppelbindung; damit wird die Dekonjugierung gefördert.
Neben der Substitution macht sich auch die Konjugation in einem Drei-Kohlenstoffsystem auf das Gleichgewicht bemerkbar; allgemein wird in diesem Fall, abgesehen von allen anderen Faktoren, die α,ß - ungesättigte Verbindung bevorzugt und zwar umso mehr, je "ungesättigter" die in Konjugation stehende Gruppe ist, was vor allem durch das Vorherrschen der α,ß - Form in allen Nitrilen deutlich wird.

2) spezieller Teil

Da die bisher verwandten Katalysatoren, vor allem alkoholische Natriumäthylatlösung, zur Einstellung des Gleichgewichtes wegen des Auftretens von Additions- und Solvolysereaktionen so ungünstig waren, bestand die erste wichtige Aufgabe bei der Lösung der Tautomerieprobleme in der Auffindung eines geeigneten Katalysators. Dieser sollte folgende Eigenschaften besitzen:

1.) Die Isomerisierung der beiden Tautomeren katalysieren
2.) ohne irgendwelche Nebenreaktionen auszulösen und
3.) eine quantitative Analyse zu jedem Zeitpunkt erlauben.

An Hand dieser Forderungen wurde die Isomerisierung mit einer Reihe von Substanzen durchgeführt und deren Brauchbarkeit als Katalysator überprüft.

a) Isomerisierung mit Säuren und Basen

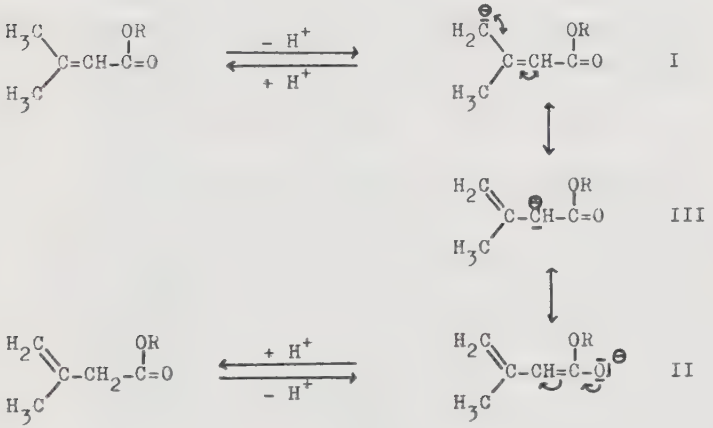
Nur sehr starke Säuren können die tautomeren Ester ineinander umlagern, z.B. Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat, konzentrierte Schwefelsäure und 88 %ige Phosphorsäure; dagegen wirken Chlorwasserstoff und Trifluoressigsäure selbst bei 100°C nicht isomerisierend. Die Katalysatorwirkung nimmt offensichtlich mit zunehmender Säurestärke zu, wobei allerdings auch die Löslichkeit im Reaktionsmedium eine Rolle spielt. Alle Säuren bewirken neben der Isomerisierung teilweise Hydrolyse, teilweise auch, wie mit konzentrierter Schwefelsäure, γ - Lactonbildung. Auch bei heterogener Katalyse, wie sie mit Amberlite IR-120 (polystyrolsulfonsäureharz), einem stark sauren Kationenaustauscher, der frisch mit H^+ beladen ist, hervorgerufen wird, zeigen sich neben der isomerisierenden Wirkung starke Nebenreaktionen; diese ungünstigen Erscheinungen fallen zwar bei der Verwendung von saurem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I weg, doch würde die wenig isomerisierende Wirkung das Gleichgewicht erst nach Monaten erreichen lassen.

Auf Grund dieser Nebenreaktionen und ihrer störenden Wirkung bei der gaschromatographischen Analyse sind die bisher untersuchten Säuren als Katalysator hier ungeeignet.
Auch Versuche, bessere Isomerisierungsergebnisse mit basischen Katalysatoren zu erhalten, fielen negativ aus. Während mit Pottasche überhaupt keine Umlagerung festzustellen war, zeigten sich mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I dieselben Erscheinungen wie bei der sauren Katalyse von Aluminiumoxid.

b) Isomerisierung mit Aminen

Alle bisher beschriebenen Isomerisierungen gehen mit mehr oder weniger störenden Nebenreaktionen einher. Primäre Amine erfüllen dagegen die drei Anforderungen an einen Katalysator am besten, andere Amine weniger gut. Konnten mit tertiären Aminen wie z.B. Triäthylamin bei der Untersuchung der Tautomerie von Mesityloxid und Nitro-olefinen gute Isomerisierungen beobachtet werden, so blieben diese Umlagerungen auf die ungesättigten Ester angewandt, selbst bei 100°C vollständig aus. Auch sekundäre Amine wie z.B. Dicyclohexylamin katalysieren die Umlagerung der Tautomeren weit geringer als primäre Amine.
Wenn auch die katalysierende Wirkung der primären Amine nicht alle Anforderungen in idealer Weise erfüllt, so kommt ihr doch auf Grund der Umlagerung, die nur von Spuren einer Nebenreaktion begleitet ist, eine Vorzugsstellung zu. Außerdem erschöpft sich der Katalysator während der Reaktion nicht und die gaschromatographische Analyse macht keine Schwierigkeiten; ferner erweisen sich primäre Amine in den untersuchten Verbindungen als leichtlöslich, d.h. es handelt sich um eine homogene Katalyse mit allen Vorteilen einer solchen. Diese Vorzüge heben den Nachteil einer längerdauernden Isomerisierung auf.

Die katalytische Wirkung der Basen beruht auf ihrer Fähigkeit, ein Proton dem ß,ß-Dimethylacrylsäure-ester bzw. seiner dekonjugierten Verbindung reversibel zu entziehen. Die Abspaltung des Protons wird dadurch erleichtert, daß das zurückbleibende Anion zwischen einem Enolation II und zwei Carbanionen I und III mesomer ist. Da weiterhin die Rückanlagerung des Protons an dieses Anion an jede der drei mesomeren Grenzstrukturen erfolgen kann, ergibt sich zwanglos der folgende Mechanismus für die Wanderung der C=C-Doppelbindung:



Die Sonderstellung der primären Amine wird hierdurch allerdings nicht erklärt. Möglicherweise gilt für diesen Fall ein eigener Mechanismus.

c) Einstellung des Gleichgewichtes

Zur Gleichgewichtseinstellung verwenden wir als Katalysator n-Butylamin (Kp:77,8°C), das, frisch über Ätzkali destilliert, wasserfrei zur Verwendung gelangt. Dieser Katalysator wurde deshalb ausgewählt, weil er einmal nicht extrem flüchtig, zum anderen jedoch genügend flüchtig ist, daß er

1.) bei der Isomerisierungstemperatur zum größten Teil in Lösung bleibt,
2.) weder in der Trennsäule hängenbleibt und diese verändert,
3.) noch im Bereich der Banden der Tautomeren im Gaschromatogramm auftritt,
4.) sondern sich möglichst sofort nach dem Einbringen der Probe in den Gaschromatographen von den Tautomeren trennt, wodurch die Isomerisierung gestoppt wird.

Da eine einigermaßen rasch verlaufende Isomerisierung mit diesem Katalysator eine Temperatur von 120°C erfordert, nehmen wir die Umlagerung in kleinen Ampullen vor, die sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gespült werden. Diese Ampullen werden dann mit 50 µl der zu untersuchenden reinen Verbindung und 1 µl n-Butylamin (2 Vol-%) gefüllt, zugeschmolzen und in einen mit Öl gefüllten Thermostaten, der auf eine Temperatur von 120°C eingestellt ist, eingehängt; die Temperatur wird mit Hilfe eines geeichten Thermometers abgelesen.
Zur quantitativen Auswertung des Gleichgewichtes werden den einzelnen Ampullen jeweils 0,2 µl des Tautomerengemisches entnommen, gaschromatographisch analysiert und die Peakflächen nach Ausschneiden und Wägen den beiden Tautomeren prozentual zugeordnet.

Gaschromatographische Bedingungen für die Ester:
Säule: 4 m Didecylphthalat (2,5 %) auf Chromosorb G
Säulentemperatur: 70°C
Trägergas: Stickstoff Strömung: 30 ml N_2/min.
Gerät: Aerograph 200, Fa. Wilkens

Gaschromatographische Bedingungen für das Nitril:
Säule: 2 m Trikresylphosphat (25 %) auf Kieselgur
Säulentemperatur: 105°C Probemenge: 4 µl
Trägergas: Helium Strömung: 94 ml He/min.
Gerät: Perkin Elmer F 116

Auf diese Weise gelangt man für die Einstellung des Gleichgewichtes der untersuchten sechs Tautomerenpaare zu folgenden Ergebnissen: in der Übersicht werden die Ester der ß,ß-Dimethylacrylsäure vereinfacht als n-Form, die der Isopropenylessigsäure als iso-Form bezeichnet.

I ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
100	0	0
94,92	5,08	16
93,27	6,73	20
93,29	6,71	21

Isopropenylessigsäure-methylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
0	100	0
92,53	7,47	16
93,38	6,62	20
93,35	6,65	21

II ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
100	0	0
95,11	4,89	16
94,90	5,10	20
94,85	5,15	21

Isopropenylessigsäure-äthylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
0	100	0
94,62	5,38	16
95,0	5,0	20
95,05	4,95	21

III ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
100	0	0
94,37	5,63	16
94,77	5,23	20
94,70	5,30	21

Isopropenylessigsäure-isopropylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
0	100	0
94,44	5,56	16
94,76	5,24	20
94,80	5,20	21

IV ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
100	0	0
95,13	4,87	16
94,11	5,89	20
94,17	5,83	21

Isopropenylessigsäure-n-butylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
0	100	0
93,44	6,56	16
93,90	6,10	20
94,05	5,95	21

V ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
100	0	0
94,12	5,88	16
93,77	6,23	20
93,87	6,13	21

Isopropenylessigsäure-tert.-butylester

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
0	100	0
92,57	7,43	16
93,53	6,47	20
93,70	6,30	21

VI ß,ß-Dimethylacrylnitril

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
100	0	0
98,98	1,02	16
98,83	1,17	20
98,70	1,30	21

2-Methyl-allylcynid

% n-Form	% iso-Form	Zeit in Wochen
0	100	0
98,43	1,57	16
98,65	1,35	20
98,75	1,25	21

Zusammenstellung der Gleichgewichtswerte
der untersuchten Verbindungen bei 120°C ± 0,1°C

ß,ß-Dimethylacrylsäure-	% der dekonjugierten Verbindung im Gleichgewicht
- methylester	6,7
- äthylester	5,1
- isopropylester	5,2
- n-butylester	6,0
- tert.-butylester	6,3
ß,ß-Dimethylacrylnitril	1,3
vgl. Mesityloxid	5,7

Besonders augenfällig und ohne Ausnahme ist das Vorherrschen der α,ß-ungesättigten, konjugierten Form.
Wie ein Vergleich der Gleichgewichtswerte der untersuchten Ester mit dem Wert für Mesityloxid zeigt, ist die Lage des Gleichgewichtes kaum abhängig von dem Rest R, den das Drei-Kohlenstoffsystem trägt:

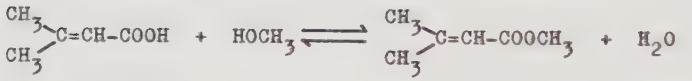
Die Lage des Gleichgewichtes für Mesityloxid fällt mitten in den Bereich der Gleichgewichtswerte der untersuchten Ester. Allein auf Grund dieser Gleichgewichtsmessung lassen sich die geringen Schwankungen der Gleichgewichtslagen, vor allem der hohe Anteil der dekonjugierten Verbindung

beim Methylester, nicht erklären; es bleibt zu vermuten, daß der Methylester, wie an Hand vieler Beispiele aus der Literatur bekannt ist, eine gewisse Sonderstellung einnimmt, wobei sterische und induktive Effekte mit im Spiel sind.
Während sich beim Mesityloxid das Gleichgewicht bereits nach wenigen Stunden einstellt (7 Std.), dauert dies bei den betrachteten Verbindungen wesentlich länger, d.h. der Rest R ist wohl ausschlaggebend für die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes, beeinflußt aber wenig dessen Lage.

Experimenteller Teil

1) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester

Nach der Methode von Clinton - Laskowski[51] werden 200 g (2 Mol) ß,ß-Dimethylacrylsäure mit 192 g (6 Mol) äthanolfreiem Methanol in Gegenwart von 600 ml Methylenchlorid, das säulenchromatographisch an basischem Aluminiumoxid gereinigt wurde und 6 ml konzentrierter Schwefelsäure verestert:



Nach 15 stündigem Erhitzen zum Rückfluß wird die Lösung zunächst mit Wasser, dann mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen. Die Lösung des Esters in Methylenchlorid wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel über eine 30 cm Spiegelkolonne abdestilliert. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum werden 127 g ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester vom Kp_{65}: 67°C erhalten (56 % Ausbeute). Die gaschromatographische Prüfung stellte die Reinheit des Esters fest (2 m Glasrohr, 5 % Didecylphthalat auf Chromosorb G, T=120°C, 94 ml He/min.).

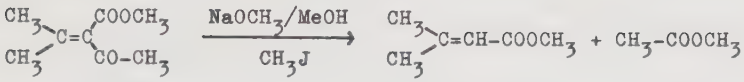
Analyse: $C_6H_{10}O_2$ Mol.-Gew.: 114 Kp_{65}: 67°C

Einwaage: 6,157 mg 4,917 mg H_2O 14,179 mg CO_2

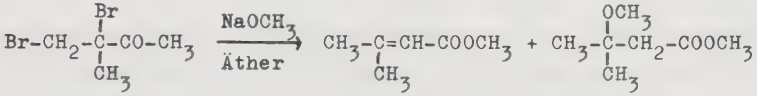
gefunden	8,93 % H	62,85 % C
berechnet	8,83 % H	63,13 % C

Anmerkung zur Reinheit: Wenn keine Prozentangabe gegeben wird, verstehen wir unter Reinheit die Abwesenheit irgendeiner anderen erkennbaren Bande im Gaschromatogramm.

Weitere Darstellungsmethoden finden sich in der Literatur[52,15]:



Bei der Einwirkung von Brom auf 2-Methyl-buten-(1)-on-(3) bei 0°C erhält man 1,2-Dibrom-(2)-methyl-butanon-(3), das nach folgender Gleichung mit 42 %iger Ausbeute zu ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester reagiert:



2) Darstellung von Isopropenylessigsäure-methylester

Zur Gewinnung dieses Esters schlagen wir den Weg der katalytischen Isomerisierung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester ein. Dabei erweist sich Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat als der wirksamste Katalysator.
100 g ß,ß-Dimethylacrylsäure-methylester werden mit 5 g Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat (5 %) vier Stunden unter Rückfluß erhitzt und die einzelnen Fraktionen mit dem Normatron bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 über eine 1 m Spiegelkolonne, die mit Stahlwendeln gefüllt ist, abdestilliert.
Das Normatron stellt ein elektronisches Destillations - Steuergerät mit Automatik der Fa. NORMAG dar. Es vereinigt mehrere Funktionen zur Überwachung des Destillationsablaufs:

1) Regelung des Rücklaufverhältnisses
2) Automatische Unterbrechung der Destillationsabnahme am vorgegebenen Fraktionsendpunkt bei gleichzeitiger Abschaltung der Blasenheizung
3) Regelung der Blasenheizung bzw. der Destillationsgeschwindigkeit

Vorlauf	bis 126°C	6,5 g
Fraktion I	126°C	8,5 g
Fraktion II	127,5°C	25 g
Fraktion III	129°C	37 g
Rückstand		23 g, d.s. 18 %

Eine anschließende Destillation der vereinigten Fraktionen I-III im Wasserstrahlvakuum führte zu einer Anreicherung von Isopropenylessigsäure-methylester:

Vorlauf	Kp_{41}: bis 51°C	6 g
Fraktion I	Kp_{41}: 51°C	10 g
Fraktion II	Kp_{41}: 51,5°C	22 g
Fraktion III	Kp_{41}: 52°C	15 g

Die am stärksten mit der dekonjugierten Esterform angereicherte Fraktion I enthält 9 % ß,ß-Dimethylacrylsäuremethylester und 91 % Isopropenylessigsäure-methylester. Zur Gewinnung der reinen Verbindung greifen wir zu der Methode der präparativen Gaschromatographie:

Säule: 6 m 10 x 1 mm Al-Rohr
30 % SE-30 auf Chromosorb W, 60-80 mesh
Säulentemperatur: 110°C
Vordruck: 1,6 atü Stickstoff
Strömung: 400 ml N_2/min.
Probemenge: 200 µl

I: Isopropenylessigsäure-methylester
II: ß,ß-Dimethylacrylsäuremethylester

Analyse: $C_6H_{10}O_2$ Mol.-Gew.: 114 Kp_{45}: 44,5°C

Einwaage: 4,672 mg 3,778 mg H_2O 10,819 mg CO_2

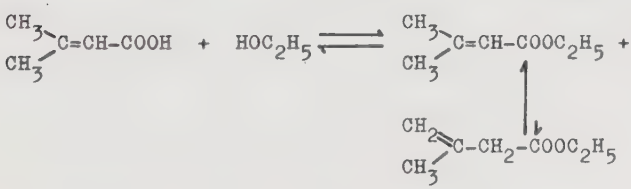
gefunden 9,09 % H 63,20 % C

berechnet 8,83 % H 63,13 % C

Durch Umsetzung des Silbersalzes der Isopropenylessigsäure mit Methyljodid in Äther gelang die Darstellung des Isopropenylessigsäure-methylesters[15].

3) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester

300 g ß,ß-Dimethylacrylsäure (3 Mol) werden mit 300 g analysemreinem Äthanol und 600 ml Benzol zum Sieden erhitzt; als Katalysator werden 16,5 ml konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches destilliert zunächst das leicht flüchtige ternäre Gemisch Wasser - Äthanol - Benzol ab, wodurch das Reaktionswasser ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Nach ca. 8 Stunden ist die Reaktion beendet.



Die benzolische Lösung wird im Scheidetrichter zweimal mit 90 ml gesättigter Kochsalzlösung, dann zweimal mit 90 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung und wieder mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert; die Destillation des Esters erfolgt über eine 1 m Spiegelkolonne mit Stahlwendeln im Wasserstrahlvakuum. Mit dem Normatron werden bei einem Rücklaufver-

hältnis von 1:100 folgende Fraktionen abgenommen:

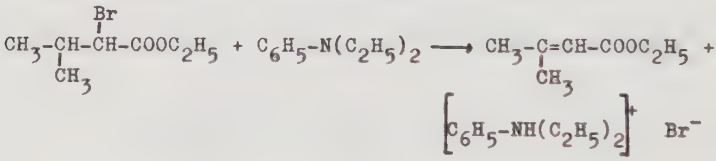
Fraktion I	Kp_{15}: 49°C	42 g
Fraktion II	Kp_{15}: 50°C	60 g
Fraktion III	Kp_{15}: 50,5°C	188 g
Rücklauf		15 g
Gesamtausbeute		305 g (79 %)

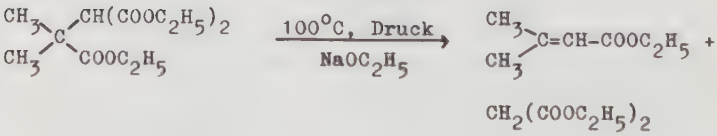
Bei der gaschromatographischen Prüfung der einzelnen Fraktionen erwies sich Fraktion II als reiner ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester (2 m Glasrohr, 5 % Didecylphthalat auf Chromosorb G, T=110°C, 94 ml He/min.).

Analyse: $C_7H_{12}O_2$ Mol.-Gew.: 128 Kp_{15}: 50°C

Einwaage:	4,906 mg	4,096 mg H_2O	11,589 mg CO_2
gefunden	9,34 % H		65,96 % C
berechnet	9,37 % H		65,62 % C

Neben der Veresterung durch azeotrope Destillation[53] konnten auf die Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester folgende Verfahren angewandt werden[54,55]:





4) Darstellung von Isopropenylessigsäure-äthylester

Die katalytische Isomerisierung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester mit Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat führt auch hier wieder zum Ziel: 230 g ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester werden mit 11,5 g (5 %) Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat vier Stunden unter Rückfluß erhitzt; die anschließende Destillation erfolgt über eine 1 m Spiegelkolonne, gefüllt mit Stahlwendeln, wobei die Abnahme der Fraktionen bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 mit dem Normatron vorgenommen wird:

Vorlauf	80-134°C	14,5 g
Fraktion I	134,5°C	20 g
Fraktion II	135°C	52,5 g
Fraktion III	135°C	65 g
Fraktion IV	135,5°C	55 g
Rückstand		23 g, d.s. 5 %

Um die Anreicherung von Isopropenylessigsäure-äthylester zu erhöhen, werden die Fraktionen I-III vereint nochmals im Wasserstrahlvakuum destilliert:

Fraktion I	Kp_{13}: 39,5°C	5 g
Fraktion II	Kp_{13}: 40°C	5 g
Fraktion III	Kp_{13}: 40,5°C	19 g
Fraktion IV	Kp_{13}: 41°C	97 g
Rücklauf		11,5 g

Bei der gaschromatographischen Prüfung ergab sich, daß Fraktion III zu 99,8 % aus Isopropenylessigsäure-äthylester besteht.

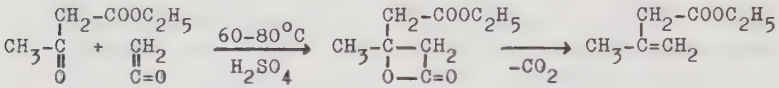
Analyse: $C_7H_{12}O_2$ Mol.-Gew.: 128 Kp_{13}: 40,5°C

Einwaage: 4,880 mg 4,150 mg H_2O 11,780 mg CO_2

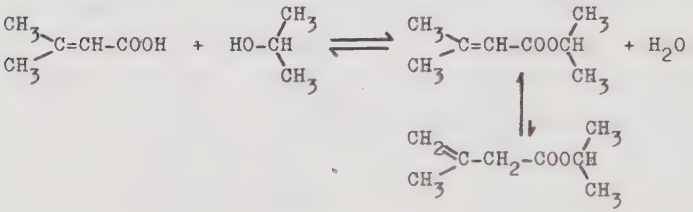
gefunden 9,52 % H 65,92 % C

berechnet 9,37 % H 65,62 % C

In der Literatur wird die Umsetzung von Acetessigsäure-äthylester mit Keten zur Darstellung des Isopropenyl-essigsäure-äthylesters beschrieben[56]:



5) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester



Die Veresterung von ß,ß-Dimethylacrylsäure mit Isopropanol wird nach der Methode der azeotropen Destillation durchgeführt. Dazu erhitzt man 100 g (1 Mol) ß,ß-Dimethylacrylsäure mit 100 g (1,6 Mol) Isopropanol mit 220 ml Benzol und 5,5 ml konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden, wobei das Reaktionswasser mit dem Benzol als Schlepper aus der Reaktionsphase entfernt wird.
Nach Beendigung der Reaktion wird mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonatlösung und wiederum mit Wasser ausgewaschen, die benzolische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels über eine 1 m Spiegelkolonne mit Stahlwendeln im Wasserstrahlvakuum destilliert. Die Fraktionen werden bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 mit dem Normatron abgenommen:

Vorlauf	Kp_{13}: 54-55,5°C	7,5 g
Fraktion I	Kp_{13}: 55,5°C	17 g

Fraktion II	Kp_{13}: 56°C	47,5 g
Fraktion III	Kp_{13}: 57°C	22,5 g
Rücklauf		18 g
Gesamtausbeute		112,5 g (79 %)

Mit Hilfe der Gaschromatographie (2 m Glasrohr, 5 % Didecylphthalat auf Chromosorb G, T=121°C, 94 ml He/min.) konnte festgestellt werden, daß Fraktion II den reinen ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester darstellt.

Analyse: $C_8H_{14}O_2$ Mol.-Gew.: 142 Kp_{13}: 56°C

Einwaage: 5,113 mg 4,592 mg H_2O 12,717 mg CO_2

gefunden	10,05 % H	67,83 % C
berechnet	9,85 % H	67,60 % C

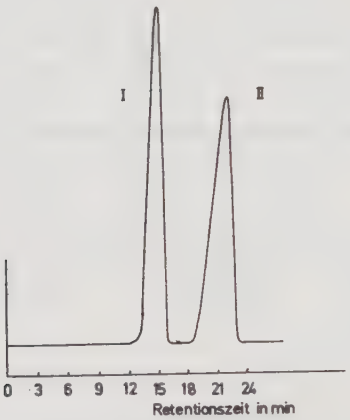
6) Darstellung von Isopropenylessigsäure-isopropylester

Wie bei den beiden vorhergehenden Estern dieser Säure gelingt die Darstellung von Isopropenylessigsäure-isopropylester auf dem Weg der katalytischen Isomerisierung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester.
26 g ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester werden mit 1,3 g Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat (5 %) drei Stunden unter Rückfluß erhitzt, dann destilliert. Wir erhalten 23 g des Estergemisches, als Rückstand bleiben 3 g, d.s. 6,5 %. Eine Destillation über eine 1 m Spiegelkolonne mit Stahlwendeln im Wasserstrahlvakuum schließt sich an; dabei werden die Fraktionen mit dem Normatron bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 abgenommen:

Vorlauf	Kp_{27}: 59-60°C	1 g
Fraktion I	Kp_{27}: 60,5°C	7 g
Fraktion II	Kp_{27}: 61°C	5,5 g

Fraktion I besteht zu 53 % aus ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester und zu 47 % aus Isopropenylessigsäure-

isopropylester. Dieses Estergemisch wird zur Gewinnung des reinen Esters präparativ gaschromatographiert.



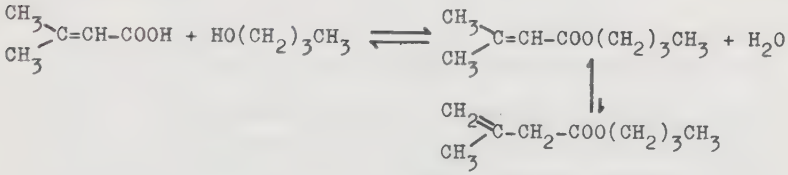
I: Isopropenylessigsäure-isopropylester
II: ß,ß-Dimethylacrylsäure-isopropylester

Säule: 6 m 10 x 1 mm Al-Rohr
30 % SE-30 auf Chromosorb W 60-80 mesh
Säulentemperatur: 130°C
Vordruck: 1,65 atü Stickstoff Strömung: 400 ml N_2/min.
Probemenge: 150 µl

Analyse: $C_8H_{14}O_2$ Mol.-Gew.: 142 Kp_{33}: 58°C
Einwaage: 4,813 mg 4,305 mg H_2O 11,957 mg CO_2
gefunden 10,01 % H 67,80 % C
berechnet 9,85 % H 67,60 % C

7) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester[57]

100 g (1 Mol) ß,ß-Dimethylacrylsäure werden mit 100 g n-Butanol (1,3 Mol) und 220 ml Benzol in Gegenwart von o,1 Mol (17 g) Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat zum Sieden erhitzt:



Sobald keine erkennbare Wasserabscheidung mehr erfolgt, arbeitet man die Lösung wie üblich auf und destilliert das Estergemisch über eine 1 m Spiegelkolonne mit Stahlwendeln im Wasserstrahlvakuum:

Vorlauf	Kp_{13}:	83°C	3,5 g
Fraktion I	Kp_{13}:	83,5°C	42 g
Fraktion II	Kp_{13}:	84-85,5°C	59 g
Fraktion III	Kp_{13}:	86°C	10 g
Rücklauf			10 g
Gesamtausbeute			124,5 g (80 %)

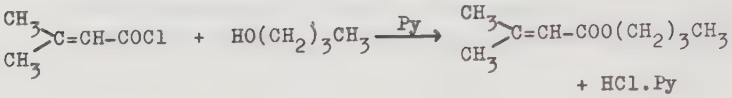
An Hand der Gaschromatogramme läßt sich Fraktion III als reiner ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester identifizieren (2 m Glasrohr, 5 % Didecylphthalat auf Chromosorb G, T=156°C, 94 ml He/min.).

Analyse: $C_9H_{16}O_2$ Mol.-Gew.: 156 Kp_{13}: 86°C

Einwaage: 5,413 mg 5,043 mg H_2O 13,695 mg CO_2

gefunden	10,43 % H	69,03 % C
berechnet	10,32 % H	69,19 % C

Weiterhin läßt sich der Ester auf folgendem Weg synthetisieren[58]:



8) Darstellung von Isopropenylessigsäure-n-butylester

80 g ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester werden mit 4 g Toluol-p-sulfonsäure-monohydrat drei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abdestillieren des Estergemisches bleiben 12 g, d.s. 10 % Rückstand; das Destillat (72 g) wird der fraktionierten Destillation im Wasserstrahlvakuum unterworfen, wobei mit dem Normatron bei einem Rücklaufverhältnis von 1:100 folgende Fraktionen abgenommen werden:

Vorlauf	Kp_{13}:	63-66°C	5 g
Fraktion I	Kp_{13}:	66°C	8,5 g
Fraktion II	Kp_{13}:	66,5-67°C	42 g
Rücklauf			16,5 g

Die gaschromatographische Untersuchung ergibt für Fraktion I die Zusammensetzung von 93 % Isopropenylessigsäure-n-butylester und 7 % ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester. Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie erhalten wir aus diesem Estergemisch den reinen Isopropenylessigsäure-n-butylester.

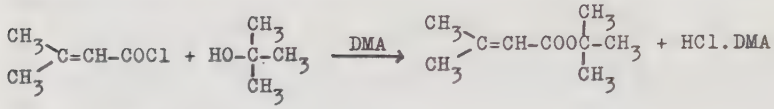
Säule: 6 m 10 x 1 mm Al-Rohr
30 % SE-30 auf Chromosorb W, 60-80 mesh
Säulentemperatur: 160°C
Vordruck: 1,75 atü N_2
Strömung: 400 ml N_2/min.
Probemenge: 200 µl

I: Isopropenylessigsäure-n-butylester
II: ß,ß-Dimethylacrylsäure-n-butylester

Analyse: $C_9H_{16}O_2$ Mol.-Gew.: 156 Kp_{13}: 66°C

Einwaage:	7,236 mg	6,627 mg H_2O	18,360 mg CO_2
gefunden	10,25 % H		69,25 % C
berechnet	10,32 % H		69,19 % C

9) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester



DMA: Dimethylanilin

a) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäurechlorid[59]

200 g ß,ß-Dimethylacrylsäure werden mit 358 g frisch destilliertem Thionylchlorid solange erwärmt, bis die Chlorwasserstoffgasentwicklung unmerklich geworden ist. Bei der folgenden Destillation über eine 30 cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln geht das Säurechlorid als farblose Flüssigkeit im Bereich von 145-150°C über. Die erhaltenen 164 g Säurechlorid entsprechen einer Ausbeute von 69 %.

b) Umsetzung von ß,ß-Dimethylacrylsäurechlorid mit tert.-Butanol in Gegenwart von Dimethylanilin

Wird die Umsetzung des Säurechlorids mit tert.-Butanol in Gegenwart von Pyridin vorgenommen, so läßt sich kein Ester isolieren; offensichtlich bleibt die Reaktion hier auf der Stufe des quartären Pyridiniumsalzes stehen.
Bei der Umsetzung in Gegenwart von Dimethylanilin werden pro Mol entstehenden Chlorwasserstoffs 1,5 Mol Dimethylanilin zugesetzt.
In ein Gemisch von 52 g tert.-Butanol (0,7 Mol) und 128,5 g Dimethylanilin lassen wir unter kräftigem Rühren 82,5 g ß,ß-Dimethylacrylsäurechlorid (0,7 Mol) zutropfen. Die Reaktion wird durch Kühlung so gehalten, daß die Temperatur nicht über 20°C steigt. Zunächst verfärbt sich die Reaktionsmischung nach Dunkelgelb, wobei gleichzeitig Dimethylanilinhydrochlorid ausfällt. Nachdem die gesamte Menge des Säurechlorids zugetropft ist, wird noch eine Stunde auf 60°C erwärmt; dann wird das Reaktionsgemisch

in Wasser aufgenommen, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung zunächst mit 2n-Schwefelsäure, dann mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der Lösung über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels schließt sich die Destillation des Esters über eine 1 m Spiegelkolonne mit Stahlwendeln an:

Vorlauf	Kp_{20}: 65-66°C	7,5 g
Fraktion I	Kp_{20}: 66,5°C	36 g
Fraktion II	Kp_{20}: 67°C	14 g
Fraktion III	Kp_{20}: 67°C	17 g
Rücklauf		6 g
Gesamtausbeute		80,5 g (74 %)

Bei der gaschromatographischen Prüfung erweisen sich die Fraktionen II und III als reiner ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester (2 m Glasrohr, 5 % Didecylphthalat auf Chromosorb G, T=155°C, 94 ml He/min.).

Analyse: $C_9H_{16}O_2$	Mol.-Gew.: 156		Kp_{20}: 67°C
Einwaage:	4,529 mg	4,247 mg H_2O	11,480 mg CO_2
gefunden	10,49 % H		69,18 % C
berechnet	10,32 % H		69,19 % C

Durch Aldolkondensation von Essigsäure-tert.-butylester mit Aceton in Gegenwart von Lithiumamid und anschließender Dehydrierung des entstandenen ß-Hydroxi-ß-methylbuttersäure-tert.-butylesters mit Thionylchlorid in Pyridin gelingt die Darstellung des ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylesters[60]:

$$CH_3\text{-}COOC(CH_3)_3 + LiNH_2 \xrightarrow{fl.NH_3} Li\text{-}CH_2\text{-}COOC(CH_3)_3 + NH_3$$

$$Li\text{-}CH_2\text{-}COOC(CH_3)_3 + CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{Äther}} CH_3\text{-}\underset{\underset{OLi}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\text{-}CH_2\text{-}COOC(CH_3)_3$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\text{-}CH_2\text{-}COOC(CH_3)_3 \xrightarrow[Py]{SOCl_2} CH_3\text{-}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}\text{=}CH\text{-}COOC(CH_3)_3 + H_2O$$

10) Darstellung von Isopropenylessigsäure-tert.-butylester

Bei dem Versuch diesen Ester wie bisher durch katalytische Isomerisierung zu erhalten, trat Esterpyrolyse ein; ebenso schlugen die Umsetzungen von Isopropenylessigsäure-Silbersalz mit tert.-Butylchlorid und tert.-Butyljodid fehl. Auch die Methode der Umesterung nach A. Verley[61] hatte keinen Erfolg: bei der Umsetzung von Ameisensäure-tert.-butylester mit Isopropenylessigsäure-methylester in Gegenwart von Natrium-tert.-butylat trat keine Reaktion ein.
Die Darstellung gelingt jedoch nach der Wittig-Reaktion: Acetessigsäure-tert.-butylester wird mit Triphenyl-phosphin-methylen umgesetzt.

a) Darstellung von Triphenylmethylphosphoniumbromid[62]

In einer Druckflasche löst man 100 g Triphenylphosphin in Benzol und gibt bei -10°C 50 g Methylbromid zu. Die Mischung läßt man zwei Tage bei Raumtemperatur stehen und saugt dann das abgeschiedene Salz ab. Nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen im Hochvakuum bei 100°C ist es für die Umsetzung genügend rein. Ausbeute 101 g, d.s. 75 % der Theorie.

b) Darstellung von Triphenylphosphinmethylen

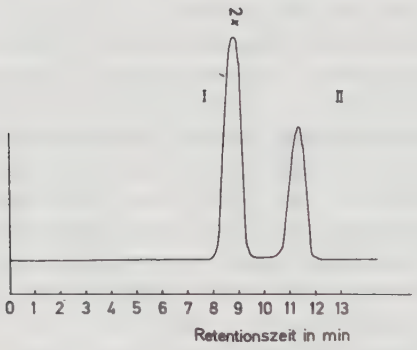
Nach der von G.Wittig angegebenen Natriumamidmethode[63] läßt sich das Ylid folgendermaßen herstellen:

Die Kondensationsapparatur befreit man durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit Stickstoff von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Dann kondensiert man Ammoniak aus einer Bombe mittels flüssiger Luft in ein Schlenkrohr, das Natrium enthält; das auf diese Weise getrocknete Ammoniak wird nun in ein weiteres Schlenkrohr, das Reaktionsgefäß überdestilliert. Für 53 mMol Phosphoniumsalz braucht man etwa 150 ml flüssiges Ammoniak. Nach dem vollständigen Auftauen gibt man atwas mehr als die berechnete Menge metallisches Natrium (1,2 g, d.s. 53 mMol) hinzu und versetzt die entstehende tiefblaue Lösung mit einer Spatelspitze Eisen-III-nitrat. Unter Wasserstoffentwicklung und Farbänderung von Dunkelblau nach Hellgrau tritt innerhalb weniger Minuten die Umsetzung zu Natriumamid ein. Nun werden unter Stickstoffschutz und kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer 19 g absolut trockenes und fein gepulvertes Triphenylmethylphosphoniumbromid hinzugegeben. Kräftiges Rühren erhöht die Ausbeute an Ylid, weil ohne Rühren das ausfallende Triphenylphosphin-methylen einen Teil des Ausgangssalzes einschließt und der weiteren Reaktion entzieht. Anschließend läßt man das Ammoniak abdampfen, übergießt den Rückstand mit 150 ml absolutem Benzol, kocht eine Stunde unter Rückfluß und saugt die gelbe Ylid-Lösung unter Stickstoffschutz durch eine G-3-Glasfritte.

c) Umsetzung von Triphenylphosphinmethylen mit Acetessigsäure-tert.-butylester

Zu der filtrierten Lösung des Ylids tropft man unter Rühren und in Stickstoffatmosphäre 8,5 g Acetessigsäure-tert.-butylester. Da hierbei keine Farbänderung erkennbar ist, erhitzt man über Nacht unter Rückfluß in Stickstoffatmosphäre; jetzt hat sich die Lösung zu einem kräftigen Orange-Gelb vertieft. An Luft behält die benzolische Lösung ihre Farbe bei, ein Zeichen, daß das Ylid durch die Reaktion verbraucht wurde.

Zur Aufarbeitung wird die benzolische Lösung bis auf 50 ml eingeengt, mit 50-100 ml Äther versetzt und das ausfallende Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum geht der Ester bei Kp_{15}: 57°C über. Ausbeute: 2,5 g, d.s. 30 % der Theorie.
Im Gaschromatogramm erkennen wir neben dem gewünschten Ester auch ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester (20 %). Um den Isopropenylessigsäure-tert.-butylester rein zu erhalten, ist es deshalb nötig, das erhaltene Estergemisch mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie zu trennen.



I: Isopropenylessigsäure-tert.-butylester
II: ß,ß-Dimethylacrylsäure-tert.-butylester

Säule: 6 m 10 x 1 mm Al-Rohr
30 % SE-30 auf Chromosorb W, 60-80 mesh
Säulentemperatur: 150°C
Vordruck: 1,75 atü Stickstoff Strömung: 400 ml N_2/min.
Probemenge: 200 ul

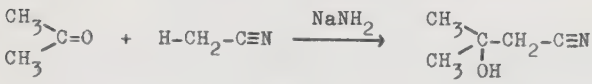
Analyse: $C_9H_{16}O_2$ Mol.-Gew.: 156 Kp_{20}: 60,5°C

Einwaage: 4,933 mg 4,639 mg H_2O 12,541 mg CO_2

gefunden 10,53 % H 69,38 % C

berechnet 10,32 % H 69,19 % C

11) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylnitril



In einem 1 l Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 39 g (1 Mol) Natriumamid in Form von 130 g einer 30 %igen Suspension in Benzol (Handelspräparat der Degussa) mit 500 ml absolutem Benzol verdünnt und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren gibt man binnen 5 Minuten 41 g (1 Mol) Acetonitril zu und behält durch schwaches Heizen im Sieden. Darauf läßt man sogleich, ohne zu erwärmen, 58 g (1 Mol) Aceton binnen 30 Minuten zutropfen; dabei entweicht stürmisch Ammoniak, während die Reaktionswärme den Ansatz heftig sieden läßt. Hat man alles Aceton, zuerst langsam, dann rascher zugetropft, so erhitzt man noch 15 Minuten unter Rückfluß. Dann läßt man abkühlen, gießt die gelb bis rot gefärbte Suspension auf 200 g Eis, neutralisiert mit halbkonzentrierter Salzsäure, trennt die Benzolphase ab und extrahiert die wäßrige Phase mit Äther. Nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat destilliert man Äther- und Benzolphase gemeinsam über eine 30 cm Spiegelkolonne mit Stahlwendeln ab.

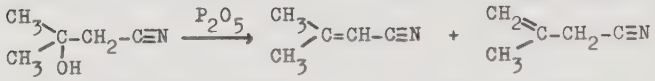
Das verwendete Acetonitril wurde für die Umsetzung frisch über Phosphorpentoxid destilliert; Kp: 80,5°C.

Die Reinigung des Acetons geschah durch Destillation über Kaliumpermanganat und Trocknen über frisch geglühter Pottasche.

Das eingesetzte Benzol wurde an basischem Aluminiumoxid gereinigt und über metallischem Natrium getrocknet.

Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum erhalten wir 41,5 g, d.s. 42 % ß-Oxy-isovaleriansäurenitril vom Kp_{13}: 94°C.

In der Literatur werden zur Gewinnung von ß,ß-Dimethylacrylnitril aus ß-Oxy-isovaleriansäurenitril einmal Phosphorpentoxid[64], zum anderen Phosphorpentachlorid[65] verwendet.

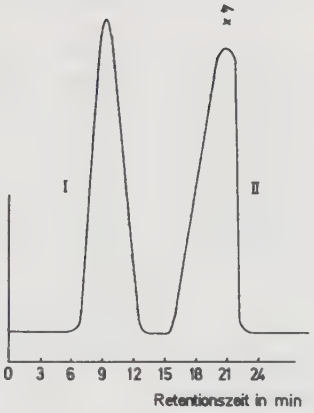


70 % 30 %

91 g ß-Oxy-isovaleriansäurenitril werden mit einem Überschuß von Phosphorpentoxid (75 g) kurze Zeit auf 100°C erhitzt, wobei der Ansatz heftig reagiert. Nach Abklingen der Reaktion, Abkühlen und Abdekantieren des Gemisches vom Phosphorpentoxid schließt sich eine Vakuumdestillation an, bei der das Nitril vom Kp_{55}: 66,5°C übergeht. Die Ausbeute von 46 g Nitril entspricht 62 % der Theorie.

Eine Destillation über eine 60 cm Spiegelkolonne mit Glaswendeln erbringt, wie gaschromatographisch festgestellt wurde, keine Fraktionierung.

Mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie gelingt es, aus dem Nitrilgemisch, das zu 70 % aus ß,ß-Dimethylacrylnitril und zu 30 % aus 2-Methylallylcyanid besteht, die reinen Tautomeren zu isolieren.

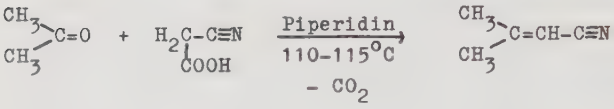


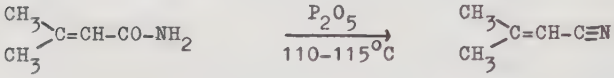
I: 2-Methylallylcyanid
II: ß,ß-Dimethylacrylnitril

Säule: 7 m 10 x 1 mm Cu-Rohr
25 % Trikresylphosphat auf Chromosorb W
60-80 mesh
Säulentemperatur: 110°C
Vordruck: 2,7 atü Stickstoff Strömung: 400 ml N_2/min.
Probemenge: 150 µl

Analyse: C_5H_7N Mol.-Gew.: 81 Kp_{60}: 66,5°C
von II Einwaage: 6,560 mg 5,124 mg H_2O 17,801 mg CO_2
Einwaage: 2,618 mg 0,416 ml N_2 27°C 737 Torr
gefunden 8,74 % H 74,06 % C 17,53 % N
berechnet 8,65 % H 74,07 % C 17,28 % N

Für die Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylnitril werden in der Literatur mehrere Verfahren angeboten[66,67]:





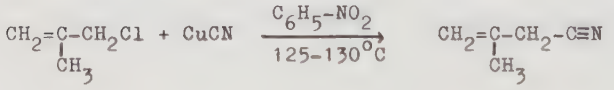
Weiterhin wird berichtet, daß beim Behandeln von 2-Methylallylcyanid mit Trimethyl-benzylammoniumhydroxid in tert.-Butanol bei 30-55°C in 80 %iger Ausbeute ß,ß-Dimethylacrylnitril entsteht[68].

12) Darstellung von 2-Methylallylcyanid

Die bei der präparativen Gaschromatographie des vorliegenden Nitrilgemisches erhaltene zweite Komponente stellt reines 2-Methylallylcyanid dar.

Analyse: C_5H_7N	Mol.-Gew.: 81		Kp_{55}: 61,5°C	
von I	Einwaage: 6,476 mg	5,012 mg H_2O	17,595 mg CO_2	
	Einwaage: 4,091 mg	0,631 ml N_2	27°C	737 Torr
	gefunden	8,66 % H	74,15 % C	17,02 % N
	berechnet	8,65 % H	74,07 % C	17,28 % N

Als weitere Darstellungsweise beschreibt die Literatur[69,70]:



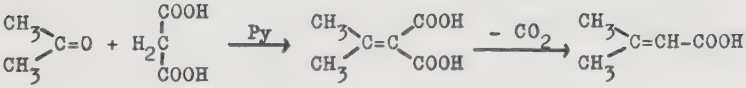
13) Darstellung von ß,ß-Dimethylacrylsäure
durch Verseifen von ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester

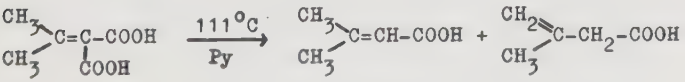
In einer 100 ml Schlifflasche werden 5 g ß,ß-Dimethylacrylsäure-äthylester mit 50 ml einer 3 %igen wäßrigen Natronlauge 22 Stunden lang geschüttelt. Nach dieser Zeit ist die Verseifung des Esters praktisch vollkommen. Die alkalische Lösung wird nun ausgeäthert um den noch vorhandenen Ester und das entstandene Äthanol zu entfernen. Daraufhin säuert man mit verdünnter Salzsäure schwach an und extrahiert die Lösung mit Äther. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Äthers bleiben 3,5 g ß,ß-Dimethylacrylsäure (theoret. 3,9 g) zurück. Wie die Veresterung mit Diazomethan zeigt, entsteht bei der Verseifung nur ß,ß-Dimethylacrylsäure, da keine Spur von Isopropenylessigsäure-methylester gefunden werden konnte.
ß,ß-Dimethylacrylsäure kristallisiert aus Wasser in Form monokliner Prismen, die bei 68°C schmelzen. Die Säure sublimiert bei 100°C und siedet bei Kp_{15}: 93°C.

Analyse: $C_5H_8O_2$ Mol.-Gew.: 100

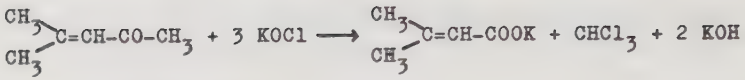
Einwaage:	4,853 mg	3,439 mg H_2O	10,649 mg CO_2
gefunden		7,93 % H	59,9 % C
berechnet		8,0 % H	60,0 % C

In der Literatur wird von weiteren Darstellungsmöglichkeiten berichtet[71,72,73]:





83 %



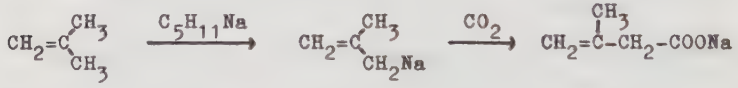
14) Darstellung von Isopropenylessigsäure
durch Verseifung von Isopropenylessigsäure-äthylester

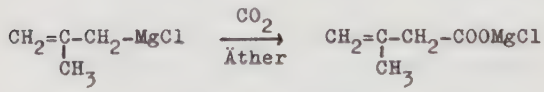
In einer 150 ml Schlifflasche werden 10 g Isopropenylessigsäure-äthylester mit 100 ml einer 3 %igen wäßrigen Natronlauge 24 Stunden lang geschüttelt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Verseifung des konjugierten Esters und liefert 7 g Isopropenylessigsäure (theoret. 7,8 g). Bei der Umsetzung mit Diazomethan bildet sich nur Isopropenylessigsäuremethylester, ein Zeichen, daß bei der Verseifung keine Isomerisierung stattgefunden hat.
Isopropenylessigsäure stellt eine wasserklare Flüssigkeit dar, die ihren Fp.: 20,2-21,3°C und Kp_1: 50°C besitzt.

Analyse: $C_5H_8O_2$ Mol.-Gew.: 100

Einwaage: 4,670 mg	3,425 mg H_2O	10,287 mg CO_2
gefunden	8,2 % H	60,12 % C
berechnet	8,0 % H	60,0 % C

Für Darstellungsmethoden finden sich folgende Literaturstellen[16,3]:





Literaturverzeichnis

1 H.H. Dickins, W.E. Hugh und G.A.R. Kon, J.chem.Soc. (London) 1630 (1928)

2 G.A.R. Kon, J.chem.Soc. (London) 248 (1931)

3 A.E.Abbott, G.A.R. Kon und R.D. Sutchell, J.chem.Soc. (London) 2514 (1928)

4 G.A.R. Kon und E. Leton, J.chem.Soc. (London) 2496 (1931)

5 G.A.R. Kon und K.S. Nargund, J.chem.Soc. (London) 623 (1934)

6 G.A.R. Kon und R.S. Thakur, J.chem.Soc. (London) 2217 (1930)

7 U. Dutt, Diplomarbeit, Erlangen

8 G.A.R. Kon und R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 127, 616 (1925)

9 J.D.A. Johnson und G.A.R. Kon, J.chem.Soc. (London) 2748 (1926)

10 F. Fichter, A. Kiefer und W. Bernoulli, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 4710 (1909)

11 R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 2579 (1927)

12 G.A.R. Kon, R.P. Linstead und J.M. Wright, J.chem.Soc. (London) 599 (1934)

13 R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 362 (1927)

14 L. Bouveault und Wahl, Compt. rend., 131, 687 (1900)

15 R.B. Wagner, J.Amer.chem.Soc., 71, 3216 (1949)

16 A.A. Morton, J.Amer.chem.Soc. 67, 2224 (1945)

17 G.A.R. Kon, E. Leton, R.P. Linstead und L.G. Parsons, J.chem.Soc. (London) 1411 (1931)

18 R.P. Linstead und J.T.W. Mann, J.chem.Soc. (London) 726 (1931)

19 A. Goldberg und R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 2343 (1928)

20 R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 115 (1932)

21 R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 1603 (1930)

22 R.P. Linstead und E.G. Noble, J.chem.Soc. (London) 614 (1934)

23 A.W. Chapman, J.chem.Soc. (London) 2458 (1930)
24 R.A. Letch und R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 443 (1932)
25 S.F. Birch, G.A.R. Kon und W.S. Norris, J.chem.Soc. (London) 123, 1361 (1923)
26 R.P. Linstead und C.J. May, J.chem.Soc. (London) 2565 (1927)
27 G.A.R. Kon und R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 1273 (1929)
28 G.A.R. Kon, R.P. Linstead und G.W.G. Maclennan, J.chem.Soc. (London) 2454 (1932)
29 S.F. Birch und G.A.R. Kon, J.chem.Soc. (London) 123, 2440 (1923)
30 L.G. Jupp, G.A.R. Kon und E.H. Lockton, J.chem.Soc. (London) 1638 (1928)
31 A. Kandiah und R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 2139 (1929)
32 C.K. Ingold, E. de Salas und C.L. Wilson, J.chem.Soc. (London) 1328 (1936)
33 G. Wittig, Org.Reactions, Vol. 14, 305 (1965)
34 U. Schöllkopf, Angew. Chem., 71, 260 (1959)
35 H.J. Bestmann, Angew. Chem., 78, 335 (1966)
36 H. Machleidt und W. Grell, Liebigs Ann. Chem. 690, 79 (1965)
37 W.H.T. Davison und G.R. Bates, J.chem.Soc. (London) 2607 (1953)
38 J.J. Fox und A.E. Martin, Proc.Roy.Soc., 175, 208 (1940)
39 N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy 212 (1964)
40 M. Jackman und R.H. Wiley, J.chem.Soc. (London) 2887 (1960)
41 R. Hatz, Dissertation Erlangen, 1966
42 A.T. Nielsen, J. org. Chem. 22, 1539 (1957)
43 R. Fittig, Liebigs Ann. Chem. 283, 47 (1894)
44 J. Bougault, Ann. Chim. 14, 145 (1908)
45 R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 355 (1926)
46 J.J. Sudborough, J.chem.Soc. (London) 97, 715, 2450 (1910)

47 J. Bougault, Compt. rend. 139, 864 (1904)
48 G. Ponzio und C. Gastaldi, Gazetta, 42, 92 (1912)
49 R.P. Linstead, J.chem.Soc. (London) 2489 (1929)
50 B. Flürscheim, J.chem. Soc. (London) 95, 725 (1909)
51 R.O. Clinton und S.C. Laskowski, J. Amer.chem.Soc. 70, 3135 (1948)
52 G. Merling, R. Welde, Liebigs Ann. Chem. 366, 135 (1909)
53 H. Perkin, J.chem.Soc. (London) 69, 1471 (1883)
54 M. Weinig, Liebigs Ann. Chem. 280, 253 (1894)
55 C.K. Ingold, W.J. Powell, J.chem.Soc. (London) 1978 (1921)
56 H. Hagemeyer, Ind. eng. Chem. 41, 769 (1949)
57 M. Halmos und T. Mohacsi, J. prakt. Chem. 12, 50 (1960)
58 B. Joos, C.A. 46, 3070 b (1952)
59 H. Staudinger und E. Ott, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 1636 (1911)
60 C.R. Hauser und W.H. Puterbaugh, J. Amer. chem. Soc. 75, 1068 (1953)
61 A. Verley, Bl. 41, 803 (1927)
62 G. Wittig, H. Eggers und P. Duffner, Liebigs Ann. Chem. 619, 10 (1958)
63 G. Wittig und U. Schöllkopf, Ber. dtsch. chem. Ges. 87, 1318 (1954)
64 L. Henry, C. 1898 II, 662
65 J. Lemaire, C. 1909 I, 1982
66 M.M. Schemjakin, D.M. Trachtenberg, C.A. 1940, 3676
67 M. Mukherjee, J. indian. chem. Soc. 25, 163 (1948)
68 H.A. Brunson und T.W. Riener, J. Amer. chem. Soc. 65, 22 (1943)
69 M. Tamele, Ind. eng. Chem. 33, 116 (1941)
70 V.H. Cheldelin, C.A. Schink, J. Amer. chem. Soc. 69, 2626 (1947)
71 S. Dutt, J. indian. chem. Soc. 1, 297 (1925)
C. 1925 II, 1852
72 E.J. Corey, J. Amer. chem. Soc. 75, 1163 (1953)
73 L.J. Smith, W.W. Prichard und L.J. Spillane, Org. Syntheses 23, 27 (1943)

L e b e n s l a u f

Meine Heimatstadt ist Nürnberg. Hier wurde ich als zweites von drei Kindern des Zahnarztes Hans Engelhardt und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Siewers, am 6. März 1938 geboren. Im Herbst 1948 trat ich von der Volksschule in die Dürer-Oberrealschule zu Nürnberg über, wo ich im Juni 1957 die Reifeprüfung ablegte. Im gleichen Jahr begann ich das Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen - Nürnberg. Hier habe ich im Januar 1961 die Diplomchemiker - Vorprüfung und im Sommer 1963 die Diplomchemiker - Hauptprüfung erfolgreich abgelegt. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hesse fertigte ich von November 1963 bis April 1965 meine Diplomarbeit an. Seit Mai 1965 befaßte ich mich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hesse mit der Durchführung dieser Arbeit.

Offsetdruck - Fotodruck
Josef Hogl
8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -